

DER KRISTALLISATIONSPROZESS IN Fe-B-Tb- UND Fe-B-Nd-BÄNDERN
UND SEIN EINFLUSS AUF IHRE MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

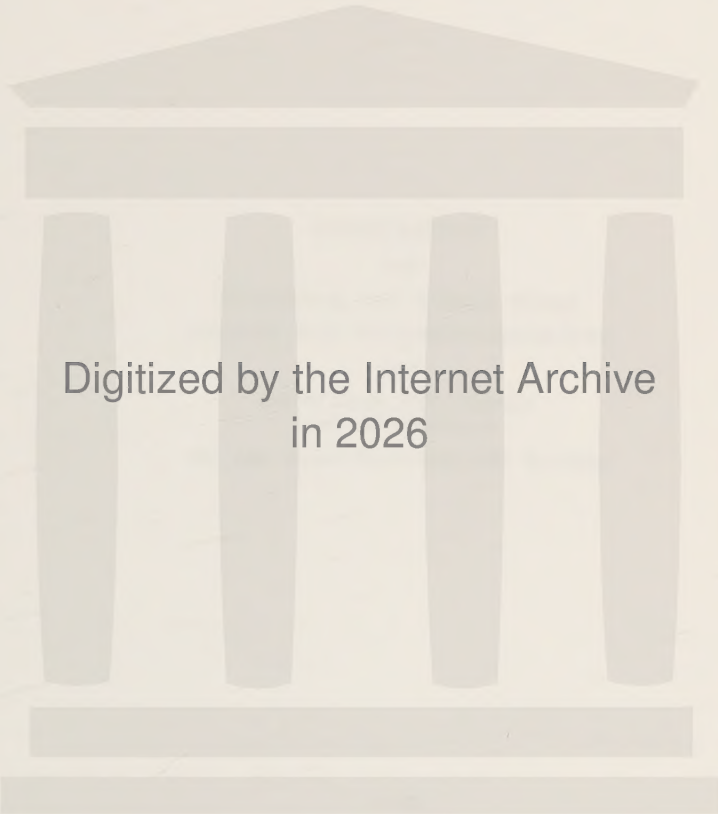
Bernd Friedrich Wortmann

aus

Herne

Bochum 1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

DER KRISTALLISATIONSPROZESS IN Fe-B-Tb- UND Fe-B-Nd-BÄNDERN
UND SEIN EINFLUSS AUF IHRE MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN

DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Bernd Friedrich Wortmann

aus
Herne

Bochum 1987

Dissertation eingereicht am.....18.2.1987
Tag der mündlichen Prüfung.....17.7.1987
Referent.....Prof.Dr.S.Methfessel
Korreferent.....Prof.Dr.M.Rosenberg

INHALT

1.	EINLEITUNG	1
2.	GRUNDLAGEN	4
2.1.	Hartmagnetismus und Struktur	4
2.2.	Kobaltfreie Permanentmagnete	6
2.3.	Zweck der Arbeit	16
3.	EXPERIMENTELLES	21
3.1.	Melt-Spin-Verfahren	21
3.2.	Röntgendiffraktometer	23
3.3.	Mikrosonde	24
3.4.	Widerstandsmeßapparatur	25
3.5.	Differentialthermoanalyse (DTA)	27
3.6.	Röntgenspektroskopie bei hohen Temperaturen	28
3.7.	Probenvibrationsmagnetometer	31
4.	PROBENPRÄPARATION UND STRUKTURUNTERSUCHUNG	33
4.1.	Herstellung der Bänder	33
4.1.1.	Tb-Fe-B	33
4.1.2.	Nd-Fe-B	34
4.2.	Struktur	35
4.3.	Zusammensetzung	36
5.	PSEUDOBINÄRE PHASENDIAGRAMME	38
5.1.	$(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$	38
5.1.1.	Kristallisationstemperaturen aus Messungen des elektrischen Widerstands	38
5.1.2.	Kristallisationstemperaturen aus DTA-Messungen	41
5.1.3.	Röntgenbeugung	45
5.2.	$(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$	52
5.2.1.	Kristallisationstemperaturen aus Messungen des elektrischen Widerstands	52
5.2.2.	Kristallisationstemperaturen aus DTA-Messungen	54
5.2.3.	Röntgenbeugung	57

6. KRISTALLSTRUKTUR VON $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ BEI
HOHEN TEMPERATUREN 62
7. MAGNETISCHE HYSTERESEN 73
- 7.1. $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ 73
- 7.2. $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ 82
8. ZUSAMMENFASSUNG 96
9. LITERATUR 98

1. EINLEITUNG

Magnete sind unverzichtbare Bestandteile vieler elektrischer und elektronischer Geräte. Die Anwendungen reichen von Lautsprechern und Kopfhörern bis zu Großgeräten in der Medizin (z.B. Kernspintomographen). Insbesondere spielen Permanentmagnete eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von mechanischer Energie in elektrische und umgekehrt.

Wirtschaftlich besonders interessant sind hartmagnetische Materialien, die möglichst wenig oder nichts von dem teuren Rohstoff Kobalt enthalten. Wichtige Kandidaten für solche Werkstoffe sind Verbindungen zwischen Eisen und Seltenen-Erd-Metallen.

Hauptsächlich wurden drei Wege beschritten, um kobaltfreie Permanentmagnete herzustellen:

- 1.) SAGAWA et al. erzeugten durch pulvermetallurgische Verfahren gesinterte $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{85-y}\text{B}_y$ -Magnete, in denen sie ein maximales Energieprodukt von 36 MGOe, eine Koerzitivfeldstärke von 12 kOe und eine Remanenz von 12,3 kG erzielten (1). Neben der dominanten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase (Teilchendurchmesser 0,015 mm) fanden sie an den Domänenrändern verschiedene Minoritätsphasen, die vermutlich als Pinning-Zentren dienten.
- 2.) CROAT et al. stellten Seltene-Erd-Eisen-Bor-Bänder durch rasches Abkühlen aus der Schmelze her, wobei sie die Abschreckrate durch Variation der Walzengeschwindigkeit änderten (2). So erhielten sie Bänder, deren Struktur von amorph über mikrokristallin bis grob-polykristallin reichte. Diese Proben wurden pulverisiert und zu kompakten Stücken verdichtet, ehe die magnetischen Hystereseschleifen gemessen wurden. Das von CROAT et al. erzielte höchste maximale Ener-

gieprodukt war mit 14 MGOe um den Faktor 2,5 kleiner als der Wert des SAGAWA-Sintermaterials. Das größte H_c (15 kOe) war etwa gleich groß. Die optimalen Mikrokristallite (wahrscheinlich Eindomänenteilchen) lagen in der Größenordnung 80 - 160 nm, waren also um den Faktor 100 kleiner als in den gesinterten Magneten. Auch CROAT et al. fanden $Nd_2Fe_{14}B$ als dominante magnetische Phase in ihren Proben.

- 3.) Im Gegensatz zu CROAT et al. stellten KOON et al. zunächst amorphe Fe-B-Tb-La-Bänder her, die sie anschließend bei verschiedenen Temperaturen temperten (3). Die maximale Koerzitivfeldstärke (9 kOe) erhielten sie für eine Tempertemperatur von 650 °C in einer Probe, die aus etwa 20 nm großen Mikrokristalliten bestand (also noch kleiner als die in den CROAT-Bändern), die im wesentlichen aus Fe_3B - und Tb_6Fe_{23} -Eindomänenteilchen zusammengesetzt waren (4,5).

Zu ähnlichen Ergebnissen wie KOON et al. gelangten HADJIPANAYIS et al. mit getemperten R-Fe-M-Bändern verschiedener Zusammensetzung (R = Seltene Erde, M = Metalloid) (6-9). In Nd-Fe-B-Bändern fanden sie ein H_c^{max} von 10 kOe. Die HADJIPANAYIS-Gruppe wies in ihren Proben die gleichen kristallinen Phasen nach, wie sie in den gesinterten SAGAWA-Magneten vorlagen; jedoch waren die Kristallite in ihren Bändern viel kleiner.

Faßt man die Ergebnisse der verschiedenen Arbeitsgruppen zusammen, läßt sich feststellen, daß die hartmagnetischen Eigenschaften von R-Fe-B-Magneten eng mit ihrer kristallinen Mikrostruktur verknüpft sind. Welche Kristallphasen im einzelnen auftreten, ist ebenso wenig unumstritten wie ihr Einfluß auf die hartmagnetischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe. Fast vollständig unbe-

kannt ist der Kristallisationsprozeß, der aus amorphen, weichmagnetischen R-Fe-B-Bändern mikrokristalline Hartmagnete erzeugt.

Um diesen Vorgang näher zu erforschen, habe ich im Rahmen dieser Arbeit an schmelzgesponnenen Tb-Fe-B- und Nd-Fe-B-Bändern verschiedener Zusammensetzung den Phasenübergang amorph-kristallin untersucht, und zwar mit der Differentialthermoanalyse, elektrischen Widerstands- und Röntgenbeugungsmessungen. An den Nd-Fe-B-Bändern wurde zusätzlich der Kristallisationsprozeß in einer Hochtemperaturröntgenkamera mit einem ortsempfindlichen Detektor in situ beobachtet. Darüber hinaus wurde der Einfluß der Kristallisation auf die magnetischen Eigenschaften bei Zimmertemperatur mit einem Probenvibrationsmagnetometer analysiert.



2. GRUNDLAGEN

2.1. Hartmagnetismus und Struktur

Hartmagnetische Werkstoffe sind durch hohe Ummagnetisierungsverluste, also durch eine große Fläche ihrer jeweiligen Hystereseschleife charakterisiert. Dazu gehören eine große Koerzitivfeldstärke H_c , eine große Remanenz B_r und eine große Sättigungsinduktion B_s (Abb.1). Häufig wird die Güte eines Hartmagneten auch durch sein maximales Energieprodukt $(BH)_{\max}$ angegeben.

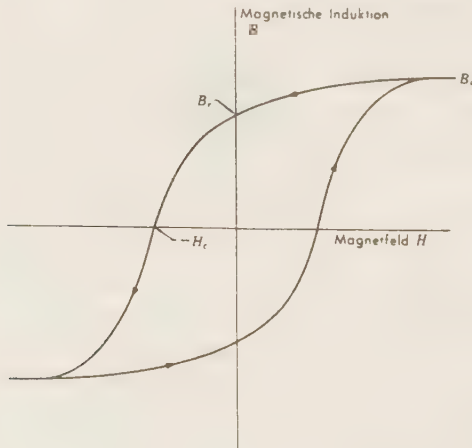


Abb.1: Magnetische Hysterese
(nach (10))

Große Koerzitivfeldstärken sind mit hohen magnetischen Anisotropien verknüpft, wobei man magnetokristalline, Form-, Spannungs- und Paaranisotropie unterscheidet.

Die Formanisotropie bewirkt eine Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente in eine Vorzugsrichtung, die

durch die äußere Form der Probe vorgegeben ist. Die Paar-anisotropie rührt von einer inhomogenen Verteilung gleicher und ungleicher Atompaare in einer Legierung her, während die Spannungsanisotropie eine Folge von Materialverspannungen ist.

In Kristallen mit nichtkubischer Symmetrie existieren Vorzugsachsen, die die leichten Richtungen der Magnetisierung bilden, was zur magnetokristallinen Anisotropie führt. In einem Kristall mit uniaxialer Anisotropie läßt sich die theoretisch erreichbare maximale Koerzitivfeldstärke aus der Anisotropiekonstanten K und der Sättigungsmagnetisierung M_s berechnen:

$$\text{Gl.1: } H_c^{\max} = \frac{2K}{\mu_0 M_s} .$$

Die gesamte freie Energie einer ferromagnetischen Probe in einem angelegten Magnetfeld H läßt sich schreiben als:

$$\text{Gl.2: } F_{\text{gesamt}} = F_H + F_D + F_K + F_S + F_{\text{ex}} .$$

F_H ist die Magnetisierungsenergie, F_D die Entmagnetisierungsenergie, F_K die magnetokristalline Anisotropieenergie, F_S die Magnetostruktionsenergie und F_{ex} die Austauschenergie.

Ein Minimum von F_{gesamt} wird in der Regel erreicht, wenn das Material aus magnetischen Domänen mit verschiedenen Magnetisierungsrichtungen besteht.

Die Magnetisierung eines Kristalls mit uniaxialer Anisotropie kann ihre Richtung von Domäne zu Domäne nur allmählich über eine Domänenwanddicke

$$\text{Gl.3: } d \sim (A/K)^{1/2}$$

ändern, wobei A die Austauschkonstante ist. Zur Domänenwand gehört dabei eine Energiedichte pro cm^2 von

$$\text{Gl.4: } \Phi_{\text{Wand}} \sim (AK)^{1/2} .$$

Um in einem Ferromagneten ein hohes H_c zu erzielen, gilt es, Verschiebungen der Domänenwände, die den wesentlichen Teil des Ummagnetisierungsprozesses ausmachen, möglichst stark zu behindern. Das läßt sich durch das Einbringen von magnetisch weicherer Verunreinigungen in die Probe erreichen, die als Pinning-Zentren für die Domänenwände dienen.

Eine andere Möglichkeit ist die Verkleinerung des Teilchendurchmessers, bis man zu Eindomänenteilchen mit hohen Anisotropien und damit großen Koerzitivfeldstärken gelangt.

2.2.Kobaltfreie Permanentmagnete

Viele der industriell hergestellten Permanentmagnete wie AlNiCo oder SmCo_5 enthalten einen hohen Kobaltanteil. Da Kobalt ein immer knapper und teurer werdender Rohstoff ist, sind seit einigen Jahren intensive Bemühungen im Gange, es ohne Verlust der hartmagnetischen Eigenschaften durch andere Elemente zu ersetzen. Wichtige Kandidaten für solche kobaltfreien Permanentmagnete sind Verbindungen zwischen Eisen und den Seltenen-Erd-Metallen. Diese Werkstoffe sind wirtschaftlich sehr interessant, da - im Gegensatz zu Kobalt - Eisen in großen Mengen zur Verfügung steht und auch die Seltenen Erden - besonders die leichten - keinesfalls so selten sind, wie ihr Name suggeriert (11-16). So geht aus Tabelle 1 hervor, daß z.B. Neodym ebenso häufig in der Erdkruste zu finden ist wie Kobalt und wesentlich öfter als Samarium oder Blei.

Binäre Selten-Erd-Eisen-Verbindungen sind als technische Permanentmagnete weitgehend ungeeignet, denn es

Ni	Sn	Co	Pb	Ag
80	40	25	16	0,1
Ce	La	Nd	Sm	
46	28	24	6,5	

Tabelle 1: Relative Häufigkeit einiger
Metalle in der Erdkruste
(Die Angaben sind in ppm.)
(nach (12))

gibt nur sehr wenige stabile binäre Verbindungen, die in der Regel niedrige Curietemperaturen haben und keine uniaxiale Anisotropie besitzen (1).

Aus diesem Dilemma sind in den letzten Jahren zwei alternative Auswege gefunden worden:

- 1.) metastabile oder Nichtgleichgewichtsphasen (z.B. (17,18),
- 2.) ternäre Systeme oder Verbindungen mit noch mehr Elementen (z.B. (1,3)).

Schon 1973 konnte CLARK gesputterte RFe_2 -Schichten durch Tempern zu Hartmagneten umformen (17). Die Koerzitivfeldstärke stieg beispielsweise in $TbFe_2$ von etwa 100 Oe auf 3,4 kOe (Abb.2). Als Ursache gab CLARK das Entstehen feiner mikrokristalliner Ausscheidungen mit hoher magnetischer Anisotropie an.

CROAT fand 1980 sogar in röntgenamorphen schmelzgesponnenen Pr-Fe-Bändern ein $H_C^{\max}$ von 2,8 kOe ($Pr_{0,4}Fe_{0,6}$), das sich durch Tempern praktisch nicht vergrößern ließ (18,19). Er vermutete als Grund für den Hartmagnetismus sehr kleine Mikrokristallite (Eindomänenteilchen von etwa 50 Å Durchmesser), die allerdings mit der von ihm benutzten Röntgenmethode nicht nachgewiesen werden konnten.

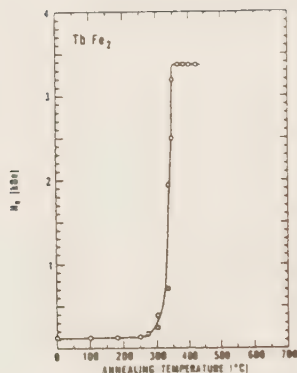


Abb.2: Koerzitivfeldstärke von $TbFe_2$ bei Zimmertemperatur als Funktion der Tempertemperatur (nach je 4-stündigem Tempern in einem Magnetfeld von 6 kOe) (aus (17))

Eine Verbesserung der hartmagnetischen Eigenschaften erreichte CROAT durch Variation der Walzen- und damit der Abschreckgeschwindigkeit bei der Herstellung seiner R-Fe-Bänder (20-23). Abb.3 zeigt einen Maximalwert für die Koerzitivfeldstärke von $Pr_{0,4}Fe_{0,6}$ bei Raumtemperatur von 7,45 kOe . Den scharfen Abfall in der $H_{ci}(v_s)$ -Kurve bei kleinen Radgeschwindigkeiten führte CROAT auf das Anwachsen der Kristallite über das Eindomänenoptimum hinaus zurück; für wahrscheinlicher hielt er jedoch die Bildung weichmagnetischer Phasen (z.B. R_2Fe_{17}). Weiter argumentierte CROAT, daß sich die gewünschte Eindomänenstruktur nicht durch Tempern amorpher oder sehr feinkristalliner Bänder erzeugen ließe, da die hartmagnetische Phase zerfielen, ehe die optimale Korngröße erreicht wäre (20).

Im Gegensatz zu CROAT stellten KOON et al. zunächst amorphe Bänder her, die aus Fe, B, Tb und La zusammengesetzt waren (3-5, 24-29). Indem sie Bor als Glasbildner hinzulegierten, machten sie als erste den Schritt

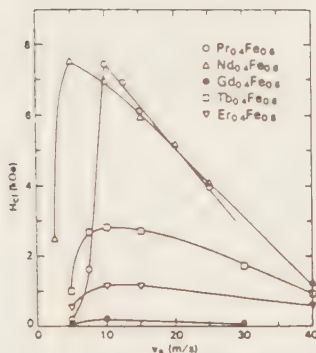


Abb.3: Intrinsische Koerzitivfeldstärke von R-Fe-Bändern bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Walzengeschwindigkeit (aus (21))

weg von den binären R-Fe-Verbindungen. Um die Proben röntgenamorph zu erhalten, erwies es sich als unumgänglich, einige Prozent Lanthan, das keine stabilen Verbindungen mit Eisen bildet, hinzuzulegieren (3,24).

KOON et al. temperten die Fe-B-Tb-La-Bänder je 1 h lang bei verschiedenen Temperaturen. Abb.4 zeigt das Maximum der Koerzitivfeldstärke (9 kOe), das sie bei einer Temperaturn von 650 °C erhielten. Zu $H_c^{\max}$ gehörten etwa 30 nm große Mikrokrystallite, die im wesentlichen aus Fe_5B - und Tb_6Fe_{23} -Eindomänenteilchen bestanden (4,5,27).

Die Arbeiten der KOON-Gruppe lösten eine Reihe von Untersuchungen an ternären R-Fe-B-Verbindungen aus. Entscheidende Durchbrüche zu hervorragenden Hartmagneten wurden schließlich im November 1983 auf der MMM-Konferenz in Pittsburgh/ USA von zwei Gruppen vorgestellt: CROAT et al. (2) von General Motors (USA) und SAGAWA et al. (1) von Sumitomo Special Metals (Japan) hatten unabhängig voneinander und nach verschiedenen Verfahren ternäre Nd-Fe-B-Magnete hergestellt, deren hartmagnetische Eigenschaften bei Zimmertemperatur die der bis dahin

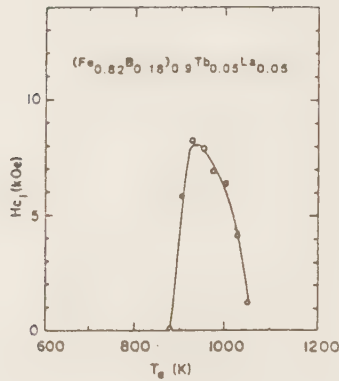


Abb.4: Intrinsische Koerzitivfeldstärke von $(\text{Fe}_{0.82}\text{B}_{0.18})_{90}\text{Tb}_{0.05}\text{La}_{0.05}$ bei 300 K als Funktion der Tempertemperatur (aus (3))

besten Magnete auf der Basis von Sm-Co weit übertrafen (30-32).

Die General-Motors-Magnete wurden durch rasches Abkühlen aus der Schmelze erzeugt, wobei CROAT et al. die Abschreckrate wie schon bei den binären R-Fe-Verbindungen durch Variation der Walzengeschwindigkeit änderten. So erhielten sie Bänder, deren Struktur von amorph über mikrokristallin bis grob-polykristallin reichte. Diese Proben wurden pulverisiert und zu kompakten Stücken verdichtet, ehe die magnetischen Hystereseschleifen gemessen wurden. In Abb.5 ist das maximale Energieprodukt $(BH)_{\max}$ gegen die Walzengeschwindigkeit in Nd-Fe-B aufgetragen. Auffällig ist die Ähnlichkeit zum Kurvenverlauf in Abb.4. Der größte $(BH)_{\max}$ -Wert liegt bei 14 MGOe, das größte H_c betrug über 15 kOe (2,33). Für den Hartmagnetismus in diesen isotropen Magneten machten CROAT et al. etwa 100 nm große Eindomänenteilchen einer ternären Nd-Fe-B-Verbindung verantwortlich (2,34-36), deren Zusammensetzung und Kristallstruktur unabhängig von-
einander von HERBST et al. (37) und GIVORD et al. (38,

39) - nach Vorarbeit von CHABAN et al. (40) - bestimmt wurde. Die Einheitszelle dieser tetragonalen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase (Raumgruppe $\text{P4}_2/\text{mm}$) ist in Abb.6a dargestellt.

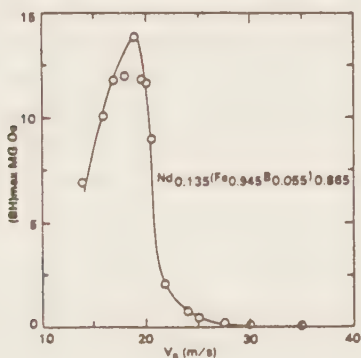


Abb.5: Raumtemperatur-Energieprodukt $(BH)_{\max}$ als Funktion der Substratgeschwindigkeit v_B für schmelzgesponnene Nd-Fe-B-Legierungen (aus (2))

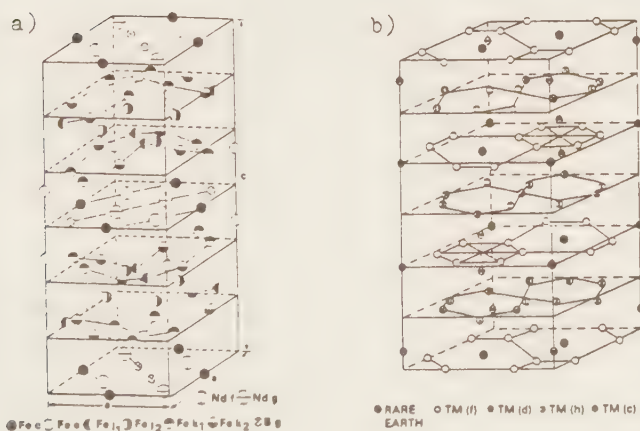


Abb.6: Einheitszellen von a) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und b) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (aus (36))

Die Gitterkonstanten betragen $a = 8,80 \text{ \AA}$ und $c = 12,19 \text{ \AA}$ (37). Abb. 5b zeigt zum Vergleich die hexagonale Einheitszelle von $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ($R\bar{3}m$), die einige strukturelle Ähnlichkeiten aufweist.

Beide Zellen besitzen eine Wiederholungseinheit von je sechs Atomlagen, wobei die Seltenen-Erd-Atome in $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ in der ersten, dritten und fünften Lage erscheinen, in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dagegen nur in der ersten und dritten. In diesen Ebenen liegen auch alle B-Atome, aber nur 4 von 56 Fe-Atomen der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Struktur. Die meisten übrigen Fe-Atome bilden hexagonale Netze, die im Gegensatz zu denen der Übergangsmetalle in $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ leicht gerunzelt sind.

In $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ besetzen die B-Atome die Zentren trigonaler Prismen, die aus den Fe(e)- und Fe(k_1)-Atomen gebildet werden. Diese Prismen, die nach GASKELL von fundamentaler Bedeutung für die Struktur vieler Übergangsmetall-Metalloid-Systeme sind (41), tragen die Verantwortung für die Verrunzelung der hexagonalen Fe-Netze: die Fe(e)- und Fe(k_1)-Atome in ihnen sind - verglichen mit den anderen Fe-Atomen - deutlich in Richtung der B enthaltenden Ebenen verschoben.

Die Fe(j_2)-Atome in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und die Co(c)-Atome in $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ sind miteinander insofern verwandt, als sie über bzw. unter den Zentren der Sechsecke sitzen, die die Netzstruktur in beiden Kristalltypen bilden. Diese Atome sind besonders wichtig für die magnetischen Eigenschaften beider Verbindungen, da sie Träger der jeweils größten magnetischen Momente sind (36).

Auch in den von SAGAWA et al. durch pulvermetallurgische Verfahren hergestellten $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{85-y}\text{B}_y$ -Sintermagneten erwies sich $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ als dominante Hartmagnetische Phase (1).

SAGAWA et al. schmolzen zunächst die Legierungen mit der gewünschten Zusammensetzung in Al_2O_3 -Tiegeln unter Argon induktiv auf, um sie dann in zwei Stufen zu Pulver zu zermahlen. Die Teilchen wurden danach in einem

Magnetfeld von 800 kA/m (10 kOe) ausgerichtet und zusammengepreßt. Anschließend wurden die Proben 1 h lang bei Temperaturen um 1700 K getempert und schließlich bei verschiedenen Temperaturen zwischen 400 und 1400 K noch einmal eine Stunde lang getempert. Diese - im Gegensatz zu den General-Motors-Produkten - anisotropen Magnete besaßen ein maximales Energieprodukt von 36 MGOe (2,5 mal größer als bei ORCAT), eine Koerzitivfeldstärke von 12 kOe und eine Remanenz von 12,3 kG. Abb.7 zeigt die

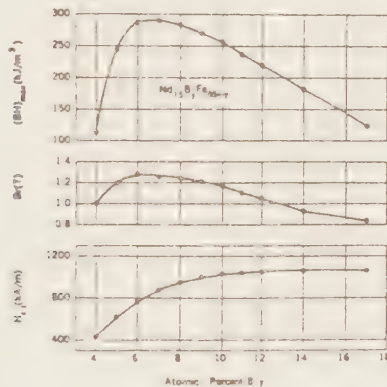


Abb.7: Hartmagnetische Eigenschaften im System $Nd_{15}B_yFe_{85-y}$ in Abhängigkeit von der Bor-Konzentration (aus (1))

(In den Veröffentlichungen von SAGAWA et al. werden ebenso wie in dieser Arbeit SI-Einheiten benutzt. Um sie mit den in der Literatur fast durchweg üblichen cgs-Einheiten vergleichen zu können, sind hier die Umrechnungsfaktoren für die wichtigsten magnetischen Größen zusammengestellt:

Feld H: 1 kA/m $\hat{=}$ 4 π Oe

Induktion B und Polarisation J: 1 T $\hat{=}$ 10⁴ G

Energieprodukt (BH): 1 kJ/m³ $\hat{=}$ 4 π · 10⁻² MGOe)

harmagnetischen Eigenschaften von $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{85-y}\text{B}_y$ als Funktion der Bor-Konzentration. Neben der dominanten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase fanden SAGAWA et al. verschiedene Minoritätsphasen an den Korngrenzen - $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ und eine Nd-reiche Phase (42). Der typische Korndurchmesser der Hauptphase war mit 0,015 mm erheblich größer als in den General-Motors-Bändern.

Die auf der Basis von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hergestellten Permanentmagnete sind für technische Anwendungen interessant (16, 43-54), doch eine Reihe wichtiger physikalischer Eigenschaften ist noch nicht vollständig geklärt und verstanden.

Umstritten ist z.B. die metallurgische Mikrostruktur, die für die großen Koerzitivfeldstärken verantwortlich ist. Während die Hersteller der Bänder die Existenz von Eindomänenteilchen in ihren Proben nachgewiesen haben und Überwiegend diese für das Auftreten des Hartmagnetismus verantwortlich machen (2,6,8,9,21,27,33,36,55-62), beschreiben die Erzeuger von Bulk-Magneten die Mikrostruktur als kleine $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner mit großer magnetischer Anisotropie, die von einer oder mehreren magnetisch weicheen Minoritätsphasen an den Korngrenzen umschlossen sind (1,9,42,63-75); diese können Nd-reiche Phasen (9,42,59,64-66,68-72,75), B-reiche Phasen, die ungefähr die Zusammensetzung $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ haben (6,9,42,59,63,64,68-73,75-80), α -Fe (8,9,36,60,63-65,70,76,77,81-84), binäre Nd-Fe-Verbindungen (6,61,76), Oxyde (75, 77,84), amorphe (55,58) oder nicht näher bestimmte Phasen sein (62,74,85,86).

Die Minoritätsphasen dienen als Pinning-Zentren, d.h. sie halten die Domänenwände, die innerhalb der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase leicht beweglich sind, fest (1,9,64,67,68,87-89). Deshalb ist ein großes Magnetfeld nötig, um das Material zu entmagnetisieren (31). Andere Autoren beschreiben dagegen den Ablauf des Ummagnetisierungsprozesses durch Erzeugung von Umkehrdomänen (60,66,70,71,90).

Von Nachteil für mögliche technische Anwendungen der

Nd-Fe-B-Magnete sind die im Vergleich zu Sm-Co niedrige Curietemperatur von 585 K (1) - 995 K bei SmCo_5 - und die großen Temperaturkoeffizienten von Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke - etwa 2-3mal so groß wie in SmCo_5 - (91,92). So fällt z.B. H_c von 20 bis 150 °C um etwa 70% (91), was die Dauerbetriebstemperatur auf etwa 120 °C beschränkt (53). Man hat deshalb versucht, durch Zulegieren oder Substitution durch andere Elemente diese thermomagnetischen Eigenschaften zu verbessern (1,42,56,61,63,69,72,74,78,86,93-118). So bewirkt z.B. ein Zusatz von 10% Kobalt in Nd-Fe-B eine Erhöhung von T_c um fast 100 K (63).

Weiter fand man heraus, daß sich die $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase mit allen Lanthaniden außer mit Lanthan bildet (2,42,97,119,120). Dabei koppelt das magnetische Moment des Eisens ferromagnetisch an das der leichten Seltenen Erden (Elemente mit weniger als halb gefüllter 4f-Schale) und ferrimagnetisch an das der schweren Seltenen Erden (42,61,78,81,86,120-124). Die Anisotropie rührt, wie erwartet, im wesentlichen vom R-Untergitter her; jedoch zeigen Messungen an Legierungen mit nichtmagnetischen Seltenen Erden (z.B. an $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), daß auch das Fe-Untergitter zur Anisotropie beiträgt (2,36,37,78,81,125-129).

Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften weisen darauf hin, daß in einigen der untersuchten Verbindungen von einer bestimmten kritischen Temperatur an die Spins nicht mehr parallel zur kristallographischen c-Achse stehen, sondern sich verkanten (68,76,83,86,97,106,124,125,127-148). In Abb.8 ist in der Magnetisierungskurve eines $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristalls deutlich der Knick bei 135 K zu erkennen, der zur Spinreorientierungstemperatur gehört. Ab hier liegen die Spins auf einem Kegel um die c-Achse, der sich bis hinunter zu 4,2 K auf etwa 30° öffnet (146). Der Grund für dieses Verhalten ist noch nicht endgültig geklärt, verantwortlich könnten aber Kristallfeldterme höherer Ordnung (128) oder ein komplizierter Wettstreit zwischen Kristallfeld- und 3d-4f-Wechselwirkung sein (132).

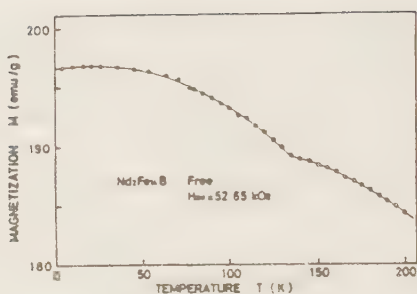


Abb.8: Spinreorientierung in einem
 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristall
 (aus (146))

2.3.Zweck der Arbeit

Für die magnetischen Eigenschaften der Seltenen-Erd-Eisen-Bor-Bänder spielen der Kristallisationsprozeß und die Ausbildung der kristallinen Mikrostruktur eine große Rolle. Deshalb ist es erstaunlich, daß es bisher nur wenige Arbeiten gibt, die den Phasenübergang amorph-kristallin in diesen Substanzen quantitativ untersuchen.

So versuchten z.B. KOON et al. in den bereits erwähnten Arbeiten über Fe-B-Tb-La (3,24), zunächst Fe-B-Tb-Bänder amorph herzustellen. Diese Bänder wurden jedoch ohne den Zusatz von La teilkristallin, schon wenn nur 1 at% Tb zu $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ hinzugefügt wurde.

Bänder von ternären Verbindungen mit einigen Prozent anderer Seltener Erden als Tb konnten dagegen amorph hergestellt werden. Sie besaßen hohe Kristallisationstemperaturen; die Seltene Erde stabilisierte hier offenbar den amorphen Zustand (149-153).

Zunächst wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Teil-

probleme untersucht:

- Ist es nicht doch möglich, Fe-B-Tb-Bänder amorph herzustellen, ohne La hinzulegieren zu müssen?
- Welche Rolle spielt also das La in den Fe-B-Tb-La-Bändern von KOON et al.? Wird es in die amorphe Struktur eingebaut, oder geht es Verbindungen mit den anderen Legierungspartnern ein und beeinflusst so die Stabilität der amorphen Phase und das Kristallisationsverhalten?
- Wie sieht die Kristallisationstemperatur von Fe-B-Tb-Bändern als Funktion der Tb-Konzentration aus?
- Welchen Einfluß hat das Kristallisationsverhalten auf die magnetischen Eigenschaften von Fe-B-Tb?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden nach dem Melt-Spin-Verfahren $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ -Bänder hergestellt - mit einer Tb-Konzentration von 0 - 6 at%. Da das Tb-Fe-B-Phasendiagramm noch nicht existiert, ist in Abb.9 nur angedeutet, wo die hergestellten Bänder in einem noch zu erstellenden Phasendiagramm liegen.

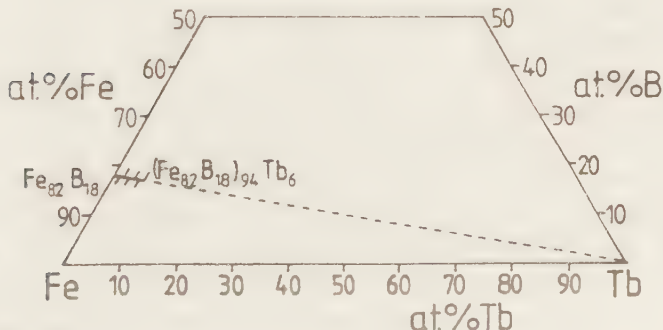


Abb.9: Tb-Fe-B-„Phasendiagramm“

Die Struktur der Bänder wurde mit dem Röntgendiffraktometer, die Zusammensetzung mit der Mikrosonde untersucht.

Das Kristallisationsverhalten der Fe-B-Tb-Bänder wurde mit Hilfe von elektrischen Widerstandsmessungen (bis 600°C) und Differentialthermoanalyse (bis max. 1000°C) beobachtet. Beide Verfahren zeigen ein charakteristisches Verhalten für den Phasenübergang amorph-kristallin.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften bei Zimmertemperatur stand ein Probenvibrationsmagnetometer zur Verfügung - mit einem maximalen Feld von 960 kA/m .

Anders als im System Fe-B-Tb ist das Nd-Fe-B-Phasendiagramm bekannt (Abb.10). Seine Gültigkeit wurde für Nd-Fe-B-Proben, die nach der pulvermetallurgischen Methode (s. Kap.2.2.) hergestellt worden sind, nachgewiesen (68,154).

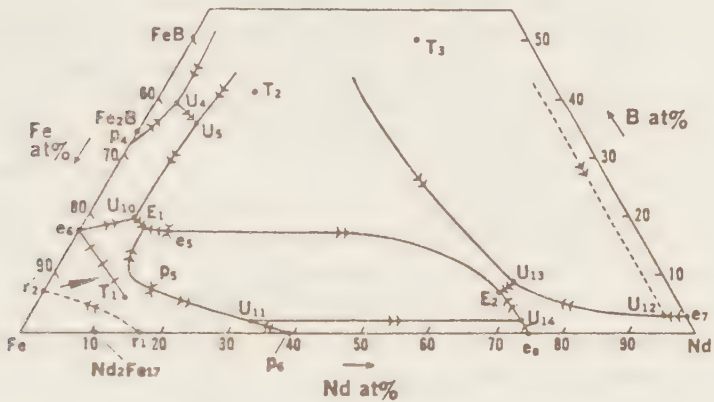
Offen ist dagegen die Frage, ob das Phasendiagramm auch auf schmelzgesponnene Bänder, die zunächst im amorphen Zustand vorliegen, anwendbar ist. Denn zum einen kann die atomare Nahordnung in der amorphen Phase durchaus verschieden von der in der Schmelze sein und so das Entstehen anderer kristalliner Verbindungen begünstigen. Zum anderen führt der Phasenübergang amorph-kristallin häufig zu metastabilen Phasen, die bei der Kristallisation aus der Schmelze nicht entstehen.

Natürlich hätte das Überprüfen des vollständigen Phasendiagramms den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Deshalb wurde der in Abb.10 durch einen Pfeil gekennzeichnete Schnitt in das Nd-Fe-B-Phasendiagramm gelegt. Die schmelzgesponnenen Bänder hatten die Zusammensetzung $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ mit $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ und 1 . Sie reichten also vom weichmagnetischen $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ (etwa die eutektische Zusammensetzung) bis zum hartmagnetischen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Die Gründe für die Wahl gerade dieses Schnittes ergeben sich aus der bisher veröffentlichten Literatur über Fe-B-Nd-Bänder:

Arbeiten über amorphe Bänder, die nur wenige Prozent

Neodym enthalten, existieren bisher nicht. Bänder mit mehr als 10 at% Nd konnten nur teilkristallin erzeugt werden (6,7,55,62,155). Dabei blieben die Kristallisationstemperaturen der amorphen Komponente verglichen mit reinem Fe-B praktisch unverändert. Die Kristallisationstemperaturen von (teil-) amorphen Bändern mit mehr als 10 at% schwerer Seltener Erden lagen dagegen deutlich höher (156).



Symbol	Type of Invariant Reaction	Reaction	composition (at%)			Temperature (K)	Temperature (K)
			Nd	Fe	B		
p4	peritectic	$L + \text{FeB} = \text{Fe}_2\text{B}$	—	68	32	—	1680
p5	peritectic	$L + \gamma = T_1$	(14)	(79)	(7)	(1428)	—
p6	peritectic	$L + \gamma = \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	39	61	—	—	1458
r1	remelting	$\delta = \gamma + L$	17	83	—	—	1665
r2	remelting	$\delta = \gamma + L$	—	93	7	—	1654
e5	eutectic	$L = T_1 + T_2$	(12)	(71)	(17)	(1368)	—
e6	eutectic	$L = \gamma + \text{Fe}_2\text{B}$	—	83	17	—	1450
e7	eutectic	$(L = \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{B}_5)$	97	—	3	—	1275
e8	eutectic	$L = \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	75	25	—	(963)	913
U4	transition	$L + \text{FeB} = \text{NdB}_4 + \text{Fe}_2\text{B}$	(3)	(58)	(39)	—	—
U5	transition	$L + \text{NdB}_4 = \text{Fe}_2\text{B} + T_2$	(6)	(57)	(37)	—	—
U10	transition	$L + \text{Fe}_2\text{B} = T_2 + \gamma$	(7)	(74)	(19)	(1403)	—
U11	transition	$L + \gamma = \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + T_1$	(32)	(66)	(2)	—	—
U12	transition	$(L + \text{Nd}_2\text{B}_5 = T_3 + \text{Nd})$	(94)	(3)	(3)	(1393)	—
U13	transition	$L + T_3 = \text{Nd} + T_2$	(68)	(24)	(8)	—	—
U14	transition	$L + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} = T_1 + \text{Nd}$	(73)	(25)	(2)	(958)	—
E1	ternary eutectic	$L = \gamma + T_1 + T_2$	(8)	(74)	(18)	(1363)	—
E2	ternary eutectic	$L = \text{Nd} + T_1 + T_2$	(67)	(26)	(7)	(938)	—

Abb.10: Nd-Fe-B-Phasendiagramm

(Projektion der Schmelzrinnen)

($T_1 = \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $T_2 = \text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$, $T_3 = \text{Nd}_2\text{FeB}_3$)

(aus (68,154))

In dieser Arbeit wurden daher folgende Teilprobleme untersucht:

- Lassen sich schmelzgesponnene Nd-Fe-B-Bänder im gesamten gewünschten Konzentrationsbereich amorph herstellen?
- Liegt eine Konzentrationsabhängigkeit der Kristallisationstemperatur vor und wie sieht sie aus?
- Welchen Einfluß hat das Kristallisationsverhalten auf die magnetischen Eigenschaften von Nd-Fe-B?
- Läßt sich das SAGAWA-Phasendiagramm (Abb.10) auch auf schmelzgesponnene Bänder anwenden?

Die experimentellen Methoden, die zur Lösung dieser Probleme benutzt wurden, waren identisch mit den schon für die Fe-B-Tb-Bänder erwähnten. Zusätzlich konnten an den Nd-Fe-B-Proben Phasenumwandlungen mit einem inzwischen zur Verfügung stehenden ortsempfindlichen Röntgendetektor in Verbindung mit einer Hochtemperaturröntgenkamera bis 900 °C beobachtet werden.

3.EXPERIMENTELLES

3.1.Melt-Spin-Verfahren

Um metallische Gläser herstellen zu können, muß man die Kristallisation unterdrücken. Das wird z.B. durch rasches Abkühlen des gewünschten Materials aus der Schmelze erreicht. Ein geeignetes Verfahren ist das sogenannte Melt-Spinning, bei dem amorphe Bänder von praktisch beliebiger Länge hergestellt werden können.

Aus Abb.11 wird das Prinzip dieser Herstellungsmethode deutlich. Eine induktiv erwärmte Schmelze wird auf eine

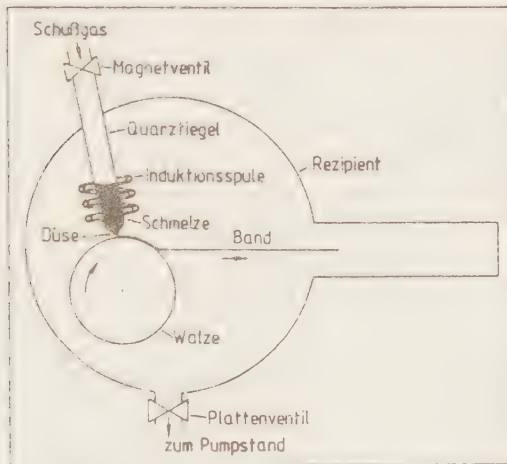


Abb.11: Melt-Spin-Verfahren

schnell rotierende Walze gedrückt und dort rasch abgekühlt. Bei hinreichend hoher Abschreckrate (etwa 10^6 K/s) entsteht ein amorphes Band.

Die Melt-Spin-Anlage besteht aus einem Edelstahlrezi-

pienten, einem Vakuumpumpstand (Drehschieber-Vorpumpe und Öl-Diffusionspumpe), dem Gasversorgungssystem und einem HF-Generator (Siemens EG5/20J - 20 kW, 510 kHz).

Im Rezipienten ist ein Kupferrad (Durchmesser 20 cm) mit Aluminium-Kern befestigt, das auf etwa 3000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt werden kann, was einer Oberflächengeschwindigkeit von rund 30 m/s entspricht. Über der Walze ist eine wassergekühlte Cu-Induktionsspule angebracht, in die ein Quarztiegel mit der Probe eingeführt werden kann. Am unteren Ende des Tiegels befindet sich eine Düse (Öffnung 0,5 mm), die dem Cu-Rad auf 0,2 mm genähert wird. Der Tiegel ist über einen Schlauch und ein Magnetventil mit einem externen Gasvorratsbehälter verbunden.

Zu Beginn eines Versuchs wird der Rezipient dreimal mit Schutzgas (Argon - manchmal mit 10% Wasserstoffzusatz) gespült und anschließend auf einen Druck von ungefähr 10^{-5} hPa evakuiert. Unmittelbar vor jedem Schuß wird etwas Schutzgas (10 hPa) in den Rezipienten eingelassen, um ein Festkleben der Schmelze an der Oberfläche des Cu-Rades zu verhindern. Die Schmelze wird schließlich mit einem Druck von $1,3 \cdot 10^5$ Pa auf die Walze geschossen, die vorher auf eine Oberflächengeschwindigkeit von 30 m/s beschleunigt wurde. Das Schußgas (Argon - manchmal + 10% H_2) kommt aus einem $0,05 m^3$ großen Vorratsbehälter, der dazu dient, den Schußdruck während des ganzen Versuchs möglichst konstant zu halten.

Die Geometrie und Struktur (amorph oder kristallin) der gesponnenen Bänder hängt empfindlich von Parametern wie Düsenöffnung, Radgeschwindigkeit, Temperatur der Schmelze und Schußdruck ab. Ausführlich wurden diese Zusammenhänge in der von mir betreuten Diplomarbeit von B.SÖDER (157) diskutiert.

Eine Reaktion der Schmelzen mit der Cu-Walze wurde nicht beobachtet.

3.2. Röntgendiffraktometer

Die Struktur der Proben bei Zimmertemperatur wurde mit einem Horizontalzählrohrdiffraktometer der Firma Philips (PW 1380) bestimmt.

Ein etwa 1 cm langes Stück des zu untersuchenden Bandes befindet sich im Mittelpunkt des sogenannten Meßkreises (Abb.12). Es wird während der Aufnahme mit konstanter Geschwindigkeit bewegt und nimmt deshalb verschie-

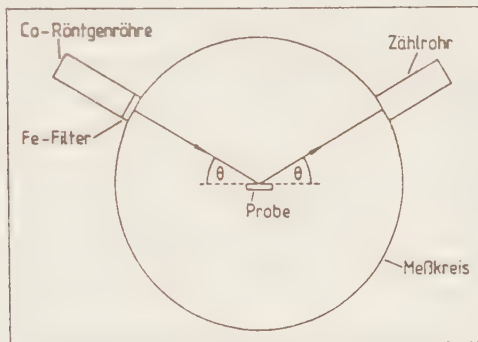


Abb.12: Zählrohrdiffraktometer

dene Winkel zum einfallenden Röntgenstrahl ein. Das Zählrohr bewegt sich mit doppelter Geschwindigkeit entlang des Meßkreises.

Die Netzebenen kristalliner Strukturen streuen in die Richtungen, die der Bragg-Bedingung

$$\text{Gl.5: } 2d \sin\theta = n\lambda$$

genügen; d ist der Netzebenenabstand, θ der Glanzwinkel, n die Ordnung des Reflexes und λ die Röntgenwellenlänge (CoK_α).

In metallischen Gläsern gibt es keine langreichweitige Ordnung der Atome, die die Netzebenen einer kristallinen Struktur festlegt. Die amorphe Struktur, die nur durch die atomare Nahordnung gekennzeichnet ist, kann durch radiale Verteilungsfunktionen beschrieben werden, die eine Aussage über die Atomkoordinationen machen.

Die Röntgenreflexe amorpher Substanzen sind wegen der fehlenden langreichweitigen Ordnung im Gegensatz zu denen kristalliner Stoffe nicht scharf, sondern breit und verschmiert.

Die Röntgenspektren werden von einem Schreiber registriert. Sie überstreichen einen Winkelbereich von 10 bis 135° (2 θ -Werte). Die Lage eines Peaks kann auf etwa $0,05^\circ$ genau ermittelt werden.

3.3. Mikrosonde

Die Zusammensetzung der Proben wurde mit einer Mikrosonde bestimmt: Philips Rastermikroskop 515 mit EDAX 9100 und Kristallspektrometer Microspec für leichte Elemente (Bor).

Bei diesem Verfahren wird die Probe mit einem Elektronenstrahl beschossen. Die dadurch ausgelöste charakteristische Röntgenstrahlung ermöglicht durch Vergleich mit Eichstandards - benutzt wurden reine Elemente - eine quantitative Bestimmung der Probenzusammensetzung. Die Genauigkeit beträgt etwa 1 at%, die Nachweisgrenze, elementabhängig, einige Zehntelprozent.

Die Ermittlung des Bor-Anteils ist wie die Analyse aller leichten Elemente besonders schwierig, weil die Peakintensitäten sehr klein sind. So konnten die Bor-Reflexe bei einem Band mit 5,9 at% Bor-Einwaage nicht mehr vom Untergrund getrennt werden.

3.4. Widerstandsmeßapparatur

Um die Kristallisationstemperaturen der Bänder zu bestimmen, wurde ihr elektrischer Widerstand oberhalb von Zimmertemperatur gemessen. Dazu wurde ein Widerstandsmeßofen benutzt, den R. ZIEMANN im Rahmen seiner von mir betreuten Diplomarbeit angefertigt hatte (158).

Der Ofen besteht aus einem Pyrex-Glaszylinder von 50 cm Länge, 9 cm Innendurchmesser und 0,5 cm Wandstärke (Abb. 13a).

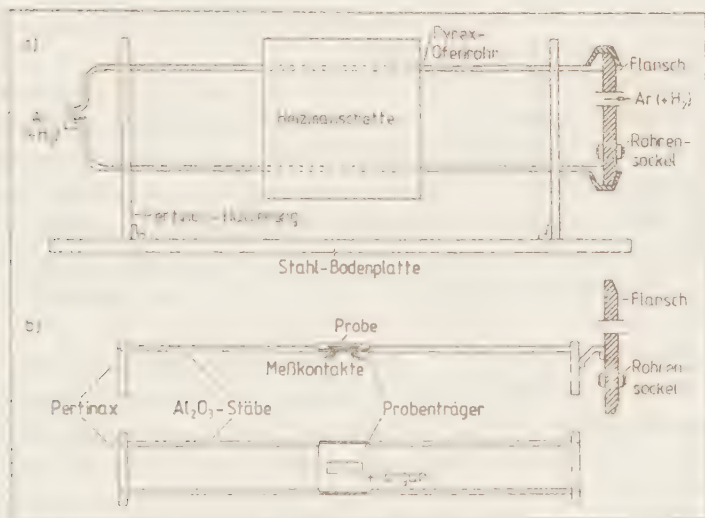


Abb. 13a: Widerstandsmeßofen

b: Probenträgerhalterung

(Seitenansicht und Aufsicht)

Ein Ende ist zu einem Stutzen verjüngt, durch den Schutzgas ($\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$) in das Ofeninnere gelangen kann. Das andere Ende wird durch einen Leybold-Flansch verschlossen, der zum einen das Ofenrohr abdichtet und zum andern das Probennaltersystem trägt (Abb. 13b). Ein eingeklebter

Röhrensockel dient zur Durchführung der elektrischen Leitungen, die in Abb.13 nicht eingezeichnet sind; durch ein eingelötetes Messingrohr kann Gas nach außen strömen.

Der Ergon-Probenträger enthält sechs Bohrungen auf der Längsachse, durch die (von außen nach innen) zwei Nickel-Chromnickel-Thermoelemente, sowie zwei Strom- und zwei Spannungskontakte aus Wolfrandraht geführt sind, die federnd gegen die Unterseite der Proben drücken. Die Enden der Drähte sind zu Halbkugeln verschmolzen, um die mechanische Belastung für die Proben möglichst gering zu halten. In Abb.13 nicht eingezeichnet ist ein Quarzglas, das durch eine Feder auf die Probe gedrückt wird und sie dadurch fixiert.

Über das Ofenrohr ist eine Heizmanschette von 16 cm Länge geschoben, die elektrisch aufgeheizt werden kann und die Probe im Ofen durch Strahlung erwärmt (Abb.13a). Die Ofenheizung ist mit einer Steuerung versehen, die es ermöglicht, die Proben mit einer konstanten Rate von 17 K/min zu erwärmen. Die Maximaltemperatur ist durch die Temperaturfestigkeit des Pyrex-Rohres festgelegt: auf rund 600°C . Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 1 K .

Der Probenwiderstand wurde nach der Vierpunktmethode gemessen. Durch die Probe wird ein bekannter Konstantstrom geschickt. An den zwischen den Stromkontakten liegenden Spannungskontakten kann die in der Probe abfallende Spannung gemessen werden. Sie wird durch einen x-y-Schreiber gegen die Probentemperatur aufgetragen. Beide Größen werden gleichzeitig durch Digitalvoltmeter überprüft (Meßgenauigkeit $0,01\text{ mV}$).

Der Konstantstrom muß auf der einen Seite groß genug sein, um den Spannungsabfall in der Probe groß gegen die Thermospannungen zu halten; auf der anderen Seite muß er so klein sein, daß er die Probe nicht wesentlich erwärmt. Er wurde in der Regel mit $100\text{ mA} \pm 0,01\text{ mA}$ so gewählt, daß zum einen eine Änderung der Probentemperatur mit den Thermoelementen nicht nachgewiesen werden konnte und zum andern der Fehler durch Thermospannungen

kleiner als 1% blieb (158).

Um die Oxydation der Proben zu verhindern, wurde der Ofen vor jedem Aufheizvorgang einige Minuten kräftig mit Ar (+ 10% H₂) gespült. Während der Messung floß ein leichter Strom desselben Gasgemisches durch das Rohr, wobei besonders der Wasserstoffzusatz die Oxydation unterdrückte.

3.5. Differentialthermoanalyse (DTA)

Eine andere Methode, die Kristallisationstemperatur der amorphen Bänder zu bestimmen, ist die Differentialthermoanalyse. Sie erlaubt es, die mit strukturellen Phasenumwandlungen in Festkörpern verbundene Wärmetönung zu beobachten. In dem verwendeten Gerät der Firma Netzsch, STA 429, ist dies zwischen Zimmertemperatur und etwa 2500 °C möglich.

Die zu untersuchende Probe und ein Vergleichskörper werden in einem evakuierten Ofen (10^{-5} nPa) mit einer konstanten Aufheizrate von 20 K/min erwärmt. Die Referenzsubstanz - hier Wolfram - ist dabei so zu wählen,

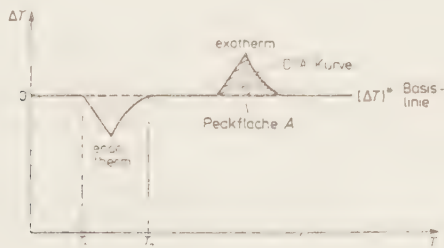


Abb.14: Schematische DTA-Kurve
(aus (159))

daß in ihr im untersuchten Temperaturbereich kein Phasenübergang auftritt. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichskörper wird mit einem Thermoelement gemessen und auf einem Schreiber registriert (Genauigkeit 1 K).

Eine strukturelle Phasenumwandlung in der Probe ist mit einem exothermen Peak in der DTA-Kurve verknüpft (Abb.14), wenn sie in den energetisch günstigeren Zustand führt wie die Kristallisation eines amorphen Festkörpers. Die Kristallisationstemperatur wird dabei durch den Anfang des exothermen Peaks festgelegt. Die Peakfläche A ist ein Maß für die Umwandlungswärme.

3.6. Röntgenspektroskopie bei hohen Temperaturen

Um die Kristallisationskinetik der amorphen Nd-Fe-B-Bänder mit Hilfe von Röntgenbeugung beobachten zu können, werden jeweils etwa 1 cm lange Stücke der zu untersuchenden Bänder in einer handelsüblichen Hochtemperatur-Debye-Scherrer-Kamera (Unicam) fixiert, wo sie von einem kleinen Ofen durch Strahlung aufgeheizt werden. Die Temperatur der Proben wird mit einem Platin-Rhodium-Thermoelement gemessen, dessen Spitze einige Millimeter von der Probe entfernt ist. Deshalb ist die Temperaturbestimmung nur auf etwa 5 - 10 K genau.

Die Kamera wird mit einer Drehschieber-Vorpumpe und einer Turbopumpe auf etwa 10^{-5} hPa evakuiert. Während des Aufheizens der Probe bis zu 900 °C steigt der Druck auf 6 bis $8 \cdot 10^{-5}$ hPa an.

Um die Gefahr einer Reaktion der Bänder mit dem Restsauerstoff in der Röntgenkamera bei hohen Temperaturen möglichst gering zu halten und darüber hinaus die schnelle zeitliche Abfolge kristalliner Zwischenphasen auflösen zu können, sollte ein möglichst schnelles Meßverfahren

angewendet werden.

Eine Lösung für dieses Problem bot ein ortsempfindlicher Detektor (OED) der Firma Braun - OED 50S -, der anstelle des Röntgenfilms an die Kamera angesetzt wurde. Er ermöglicht die Aufnahme eines Spektrums von etwa 20° (2θ) simultan in wenigen Minuten.

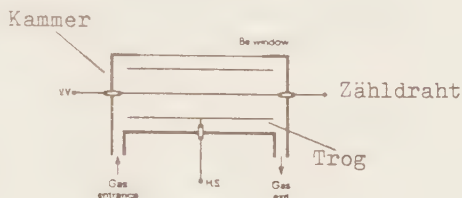


Abb.15: Ortsempfindlicher Detektor (OED)
(nach (160))

Abb.15 zeigt den Aufbau des OEDs. Durch ein Beryllium-Fenster von 0,4 mm Dicke treten die Röntgenquanten in die Zählrohrkammer und den Zählrohrtrug ein. In der Mitte des Troges ist ein von der Kammer isolierter hochohmiger Quarzfaden befestigt (Durchmesser 0,0254 mm, Längenwiderstand $\rho = 8 \text{ k}\Omega/\text{mm}$), der als Zählendraht dient. Zwischen ihm und dem Zählrohrtrug liegt eine Hochspannung von 3,6 kV an. Durch die Kammer strömt das Zählrohrgas Argon-

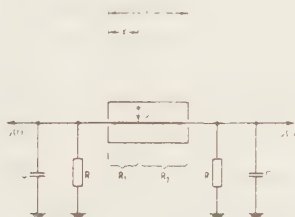


Abb.16: Prinzipschaltbild des OEDs
(aus (160))

Methan unter einem Druck von $11,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Der OED arbeitet wie ein klassisches Durchflußproportionalzählrohr. Er unterscheidet sich von diesem im wesentlichen durch den hochohmigen Zähl draht. Dringt ein Röntgenphoton in die Kammer ein, löst es eine Ladungslawine aus, die z.B. an der Stelle x in Abb.16 den Draht trifft. Die Ladung Q kann nach beiden Drahtenden hin abfließen. Dabei muß der Widerstand

$$\text{Gl.6: } R_1 = x \rho$$

oder

$$\text{Gl.7: } R_2 = (L - x) \rho$$

überwunden werden. Über die Ableitwiderstände R fließen die Ladungen langsam zur Erde und erzeugen Spannungssprünge $\Delta U(t)$ an den Eingangskapazitäten C der Vorverstärker. Die Anstiegszeiten dieser Spannungssprünge hängen von der Widerstandsteilung $R_1:R_2$ ab (161). Da R_1 und R_2 nach Gl.6 und 7 direkt proportional zu x sind, läßt sich aus diesen sogenannten Impulsanstiegszeiten die gewünschte Ortsinformation mit Hilfe der an den OED angeschlossenen Elektronik gewinnen.

Durch Erhöhung des Zählgasdrucks von $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ auf 11 bis $16 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ kann die Quantenausbeute um den Faktor 10 - 100 erhöht werden, je nach Art des verwendeten Gases und der benutzten Röntgenstrahlung (161), was natürlich die Meßzeit entsprechend verkürzt. Außerdem wird die Ortsauflösung durch Verdichtung der Raumladung am Lawinenkopf verbessert (von 0,2 mm auf besser als 0,06 mm) (161).

Die aufgenommenen Impulse werden in einem Vielkanalanalysator digitalisiert und gezählt. Die Spektren werden an dieser rechnergesteuerten Anlage während der Messung auf einem Bildschirm sichtbar gemacht und können bei Bedarf ausgedruckt werden. Zur Messung werden 2048

Kanäle benutzt.

Die verwendete Röntgenstrahlung (CoK_α) wird von einem Generator der Firma Philips erzeugt.

3.7. Probenvibrationsmagnetometer

Die magnetischen Hyperfeineigenschaften der R-Fe-B-Banier wurden mit einem Probenvibrationsmagnetometer gemessen.

In ihm wird eine magnetische Probe relativ zu feststehenden Pick-Up-Spulen periodisch bewegt. Durch die Änderung des magnetischen Flusses wird in diesen Spulen eine Spannung induziert, die proportional zum magnetischen Moment der Probe ist.

Abb.17 ist das Blockschaltbild des verwendeten Magnetometers. Die Probe vibriert mit einer Frequenz von 18 Hz

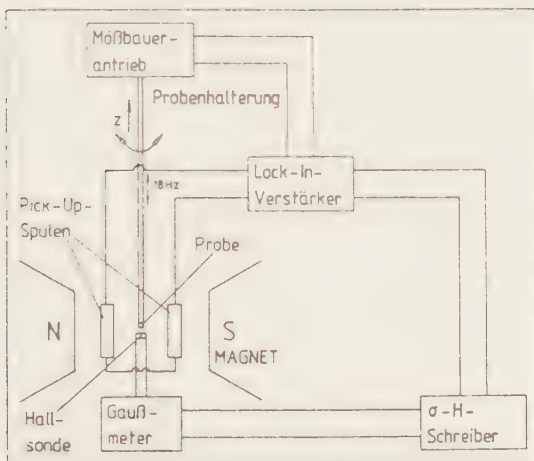


Abb.17: Blockschaltbild des Probenvibrationsmagnetometers

zwischen den Pick-Up-Spulen. An die Probe kann mit einem Bruker-Magneten (B-E 15 B8) ein homogenes Feld von bis zu 960 kA/m angelegt werden, damit sich die Feldabhängigkeit der Magnetisierung messen läßt. Die Feldstärke wird durch eine Hall-Sonde in der Nähe der Probe gemessen (auf 0,1 kA/m genau) und auf die Abszisse eines x-y-Schreibers gegeben. Das Meßsignal des magnetischen Moments der Probe (Auflösung etwa $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2$) erreicht den Schreiber über einen Lock-In-Verstärker.

Normalerweise werden die zu untersuchenden Bänder so an der Probenhalterung befestigt, daß die Bandrichtung parallel zur N-S-Achse des angelegten Magnetfeldes liegt. Die Bänder können jedoch in der Ebene senkrecht zur z-Achse um 0 bis 360° gedreht werden.

Gemessen wird die Magnetisierungskomponente, die parallel zu den Spulenachsen und dem äußeren Magnetfeld liegt.

Mit der verwendeten Apparatur sind nur Messungen bei Raumtemperatur möglich.

4. PROBENPRÄPARATION UND STRUKTURUNTERSUCHUNG

4.1. Herstellung der Bänder

4.1.1. Tb-Fe-B

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Proben mit verschiedenen Tb-Gehalten wurde zunächst $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ erschmolzen. Stöchiometrische Mengen von Eisen (99,98% rein) und Bor (99,9%) wurden unter Vakuum (10^{-5} hPa) in entfesten Quarzkapseln versiegelt, anschließend induktiv zusammen geschmolzen und durch mehrfaches Wiederholen des Schmelzvorgangs homogenisiert.

Um eine Reaktion der Seltenen Erde mit dem Quarz zu verhindern, wurden zu diesen Proben (Masse 2 - 5 g) in einem Argon-Lichtbogenbrennen die gewünschten Mengen Terbium (99,9%) zuzulegiert. Durch mehrfaches Wenden und wieder aufschmelzen in einem Kupfertriegel wurden die Proben homogenisiert.

Aus diesen Legierungen wurden in der Melt-Spin-Anlage mit Argon-Schutz- und Schutzgas (s.3.1.) $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ -Bänder hergestellt - mit einer Tb-Konzentration von 0 - 6at% (s. Abb.9, Kap.2.3.).

Die Bandlänge variierte von einigen Metern (Tb-arme

x	Breite/mm	Dicke/ μm
0	1,2	32
1	1,3	33
2	1,2	26
3	1,8	36
4	1,2	25
5	1,2	29
6	1,0	27

Tabelle 2: $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ -Bänder

Proben) bis zu einigen Zentimetern (Tb-reiche Proben). Bandbreiten und -dicken sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

4.1.2.Nd-Fe-B

Da die Tb-Fe-B-Bänder 2-3at% Silizium enthielten (s. 4.3.), wurde die Herstellungsmethode für die Nd-Fe-B-Bänder etwas verändert.

Um die Reaktion der Fe-B-Schmelze mit dem Quarz zu reduzieren, wurden größere Mengen (50-100g) von Eisen und Bor im richtigen stöchiometrischen Verhältnis in einem großen Quarztiegel induktiv zu Mutterlegierungen zusammengeschmolzen und durch wiederholtes Aufschmelzen homogenisiert. So wurde der Anteil der Fe- und B-Atome, die mit den Tiegelwänden in Berührung kamen, so stark reduziert, daß in den Nd-Fe-B-Bändern kein Si mehr nachgewiesen werden konnte (s.4.3.). Das Aufschmelzen geschah unter dynamischem Vakuum (ständiges Abpumpen). Dabei wurde darauf geachtet, daß der Druck nicht über 10^{-5} hPa anstieg.

Anschließend wurde zu 2-5g großen Stücken dieser Legierung im Lichtbogenofen Neodym (99,9%) in den gewünschten Mengen unter Argon zulegiert. Auch die Nd-haltigen Proben wurden durch mehrfaches Aufschmelzen homogenisiert.

x	Breite/mm	Dicke/ μ m
0	1,2	32
0,25	1,5	35
0,5	1,1	31
0,75	1,2	29
1	1,2	29

Tabelle 3: $(\text{Nd}_{2\text{Fe}_{14}\text{B}})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ -Bänder

Da Nd leichter oxydiert als Tb, wurde bei der Bandherstellung in der Melt-Spin-Anlage als Schutz- und Schußgas Argon mit 10% Wasserstoffzusatz benutzt. Die Bänder hatten die Zusammensetzung $(\text{Nd}_{2\text{Fe}_{14}\text{B}})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ mit $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ und 1 (s. Abb.10, Kap.2.3.). Die Länge der Proben reichte von wenigen Millimetern (Nd-reiche Proben) bis zu mehreren Metern (Nd-arme Proben). Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Banddicken und -breiten. Die Proben mit hohem Nd-Gehalt waren sehr spröde.

4.2.Struktur

Die Amorphizität der hergestellten Bänder, d.h. das Fehlen kristalliner Reflexe, wurde mit Röntgenbeugungsmessungen am Diffraktometer überprüft (s.3.2.). Alle Proben zeigen einen breiten Buckel, sind also röntgenamorph, wie Abb.18 am Beispiel $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ zeigt. Es gelang

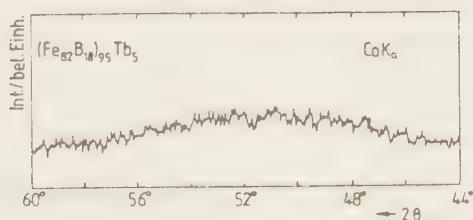


Abb.18: Röntgenbeugungsspektrum von amorphem $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$
(Aus darstellungstechnischen Gründen wird hier wie in allen weiteren Spektren nur der - allerdings relevante - Ausschnitt von 44 bis 60° gezeigt.)

also erstmals, amorphe Tb-Fe-B-Bänder mit einigen Prozent Tb herzustellen, ohne La hinzulegieren zu müssen wie KOON et al. (3,24) - vgl. Kap.2.3. - und PEKALA et al. (162).

4.3. Zusammensetzung

Die mit der Mikrosonde (s.3.3.) gemessenen Zusammensetzungen der Bänder sind für Tb-Fe-B in Tabelle 4 und für Nd-Fe-B in Tabelle 5 zusammengefaßt und mit den berechneten Konzentrationen verglichen. Man sieht, daß der Unterschied in der Regel deutlich unter 1 at% liegt.

x	at% Fe		at% B		at% Tb	
	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.
0	82	82,1	18	17,9	-	-
1	81,2	81,6	17,8	17,9	1	0,5
2	80,4	80,6	17,6	17,7	2	1,7
3	79,5	79,7	17,5	17,6	3	2,7
4	78,7	79,0	17,3	17,4	4	3,6
5	77,9	78,1	17,1	17,2	5	4,7
6	77,1	77,1	16,9	16,9	6	6,0

Tabelle 4: Berechnete und gemessene Zusammensetzungen der $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ -Bänder

Die Tb-haltigen Proben enthielten 2-3 at% Silizium, was wahrscheinlich aus einer Reaktion der Proben mit den Quarztiegeln beim Herstellen der Fe-B-Legierungen herrührt. Durch das in 4.1.2. beschriebene leicht veränderte Verfahren zur Herstellung der Nd-Fe-B-Bänder

x	at% Fe		at% B		at% Nd	
	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.
0	82	82,1	18	17,9	-	-
0,25	82,1	82,1	15,0	14,9	2,9	3,0
0,5	82,1	82,6	12,0	12,0	5,9	5,4
0,75	82,2	82,9	8,9	9,0	8,9	8,1
1	82,3	81,4	5,9	5,8 ⁺	11,8	12,8

⁺)extrapoliert (s.3.3.)

Tab. 2.3: Berechnete und gemessene Zusammensetzungen
der $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ -Bänder

konnte diese Reaktion offenbar hinreichend reduziert werden: in diesen Proben wurde kein Si gefunden.

Weitere Verunreinigungen konnten mit der Mikrosonde nicht nachgewiesen werden.

5. PSEUDOBINÄRE PHASENDIAGRAMME

5.1. $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$

5.1.1. Kristallisationstemperaturen aus Messungen des elektrischen Widerstands

Die Kristallisationstemperaturen der amorphen Fe-B-Tb-Bänder wurden aus dem mit der Kristallisation verbundenen Abfall des elektrischen Widerstands bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde gemessen, wie es in Kap. 3.4. beschrieben ist.

Abb. 19 zeigt das Ergebnis für $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{98}\text{Tb}_2$. Der spezifische Widerstand wächst zunächst leicht mit der Temperatur, um dann bei etwa 480°C stark abzufallen. Diese Abnahme markiert die Kristallisationstemperatur T_x . Nach

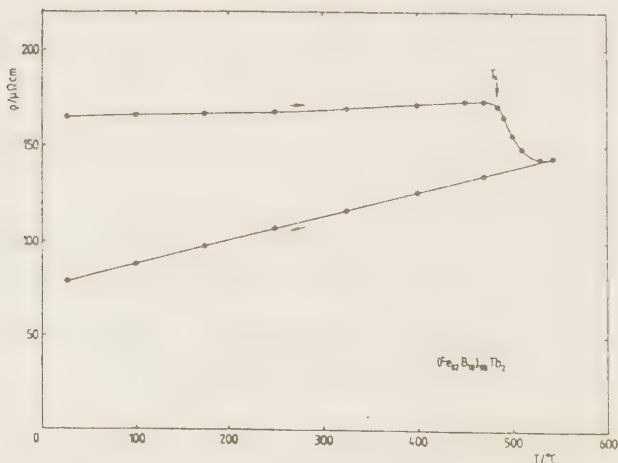


Abb. 19: Temperaturverlauf des spezifischen elektrischen Widerstands von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{98}\text{Tb}_2$ - Aufheizrate 17 K/min (T_x = Kristallisationstemperatur)

dem Abfall mündet die Widerstandskurve in die für die kristalline Phase typische Gerade ein, die reversibel durchlaufen werden kann, wenn man die Probe wiederholt aufheizt und wieder abkühlt. Der Widerstand des Kristalls ist bei Raumtemperatur um den Faktor 2,1 kleiner als der der amorphen Phase. Eine ähnliche Widerstandskurve ergab sich für $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{99}\text{Tb}_1$.

Die Widerstandskurven der Bänder mit 3 und 4 at% Tb sehen etwas anders aus, wie Abb.20 für $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{97}\text{Tb}_3$

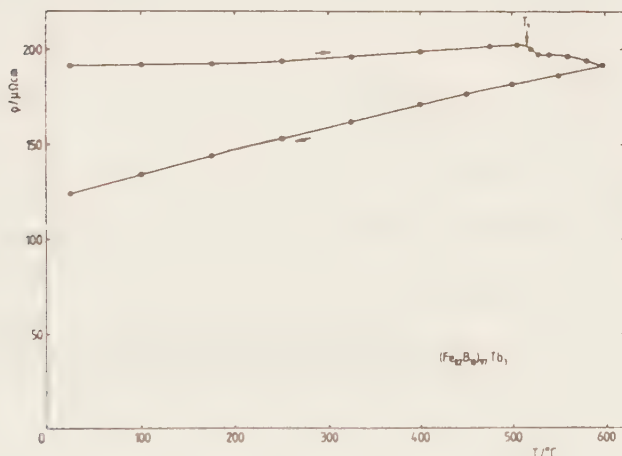


Abb.20: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{97}\text{Tb}_3$ - Aufheizrate 17 K/min

zeigt. Während der Anstieg von ρ bis zur Kristallisationstemperatur T_c sich nicht von dem in Abb.19 unterscheidet, ist der Widerstandsabfall oberhalb von T_c im Gegensatz zu dem bei den Bändern mit 1 und 2 at% Tb strukturiert: er zeigt ein Knie bei 530 °C. Die Kristallisation scheint hier noch nicht vollständig abgeschlossen zu sein. Das $\rho_{\text{amorph}}/\rho_{\text{kristallin}}$ -Verhältnis bei Zimmertem-

peratur ist mit 1,5 (3at% Tb) bzw. 1,4 (4at% Tb) bedeutend kleiner als bei den Bändern mit geringerem Tb-Anteil.

Ganz anders sieht die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Proben mit 5 und 6at% Terbium aus, wie in Abb.21 für $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ dargestellt ist.

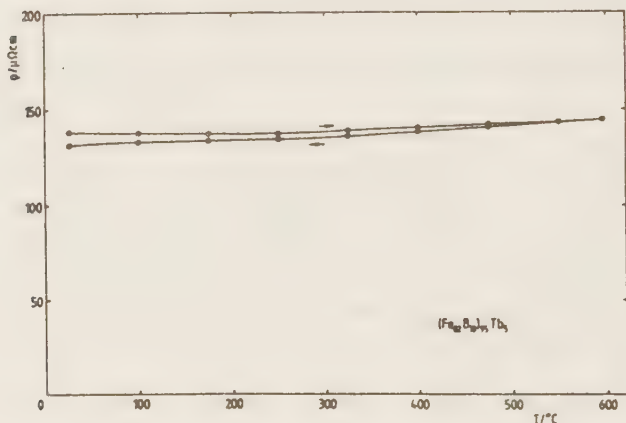


Abb.21: Spezifischer elektrischer Widerstand von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ als Funktion der Temperatur - Aufheizrate 17 K/min

Aufheiz- und Abkühlkurve sind nahezu identisch. Der Arbeitsbereich der benutzten Meßapparatur (max. 600°C) reichte offensichtlich nicht aus, um die Bänder zu kristallisieren.

Dieses Ergebnis wird durch die Röntgenbeugungsdiagramme der im Widerstandsmeßofen wärmebehandelten Bänder mit 5 und 6at% Tb bestätigt. Sie unterscheiden sich nicht von denen der unbehandelten Bänder (s. Abb. 18, Kap. 4.2.).

5.1.2. Kristallisationstemperaturen aus DTA-Messungen

Mit der Differentialthermoanalyse konnte die Messung der Kristallisationstemperaturen der Fe-B-Tb-Bänder zu höheren Temperaturen hin erweitert werden (s.3.5.). In der Regel wurden die Proben bis zu 850 °C erwärmt. Ausserdem wurde die Wärmetönung des Phasenübergangs qualitativ untersucht.

Das DTA-Diagramm von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{98}\text{Tb}_2$ (Abb.22) zeigt einen scharfen exothermen Peak bei 500 °C, der den Übergang amorph-kristallin kennzeichnet. Ähnliche DTA-Kurven wurden auch für die Proben mit 1, 3 und 4 at% Tb gemessen.

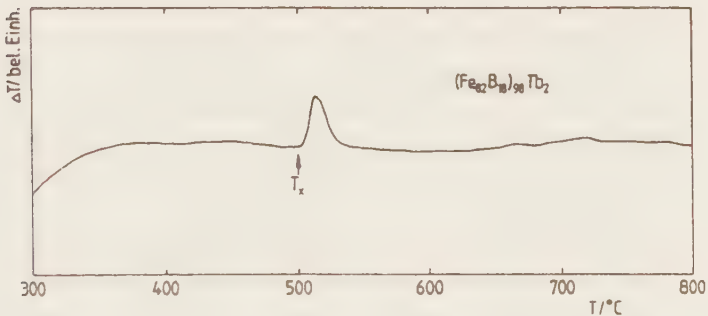


Abb.22: DTA-Diagramm von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{98}\text{Tb}_2$
- Aufheizkurve (Aufheizrate 20 K/min)

Abb.23 zeigt das Ergebnis für $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$. Im Gegensatz zu den Tb-ärmeren Bändern beobachtet man hier - wie auch bei $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$ - zwei scharfe exotherme Peaks: die Kristallisation findet offensichtlich in zwei Stufen statt, wobei sich die Umwandlungswärme (Peakflächen) etwa gleichmäßig auf die beiden Schritte verteilt und zusammengekommen etwa so groß ist wie die der einstufigen Kristallisation der Bänder mit weniger Tb (Abb. 22).

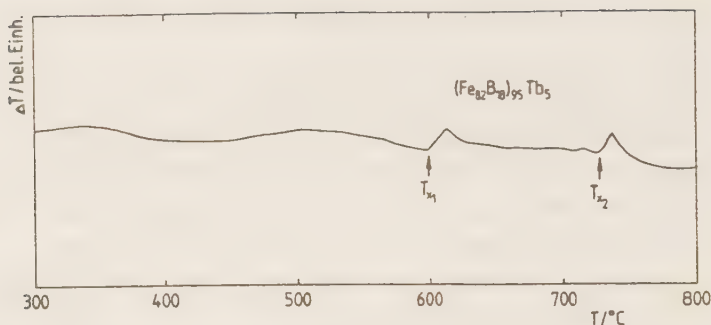


Abb.23: DTA-Diagramm von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$
 - Aufheizkurve (Aufheizrate 20 K/min)

Ein ähnliches Verhalten konnten KAZAMA et al. an einer gesputterten $\text{Fe}_{77}\text{Tb}_5\text{B}_{18}$ -Schicht beobachten (163), wobei die Kristallisationstemperaturen mit 490 bzw. 660 $^{\circ}\text{C}$ deutlich niedriger lagen als in dem hier untersuchten $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ -Band, was sicherlich nicht allein auf die von KAZAMA et al. benutzte geringere Aufheizrate von 5 K/min in der DTA zurückzuführen ist, sondern auch damit zusammenhängen kann, daß der übliche Einbau des Sputtergases in gesputterte Schichten zu einer Auflockerung der Struktur und Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeiten führt.

Auch in Fe-B-Tb-La-Bändern wurde 2-Stufen-Kristallisation festgestellt, und zwar von PEKAZA et al. in $\text{Fe}_{74}\text{B}_{16}\text{Tb}_5\text{La}_5$ (493/577 $^{\circ}\text{C}$) (162).

Die DTA-Kurve von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ unterscheidet sich wesentlich von der von der KOON-Gruppe an $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{90}\text{Tb}_5\text{La}_5$ gemessenen (4). DAS und KOON fanden seltsamerweise keinen exothermen Peak bei 600 $^{\circ}\text{C}$, wo nach ihren Röntgen- und Elektronenbeugungsmessungen die ersten kristallinen Phasen auftauchten. Der von ihnen beobachtete aufgespaltene DTA-Peak bei knapp 700 $^{\circ}\text{C}$ liegt um etwa 30 K unterhalb des zweiten Peaks von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ - bei gleicher Aufheizrate.

In Abb.24 sind alle aus DTA-Messungen ermittelten Kristallisationstemperaturen im System $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ zusammengefaßt und, soweit möglich, mit den aus elektrischen Widerstandsmessungen bestimmten verglichen.

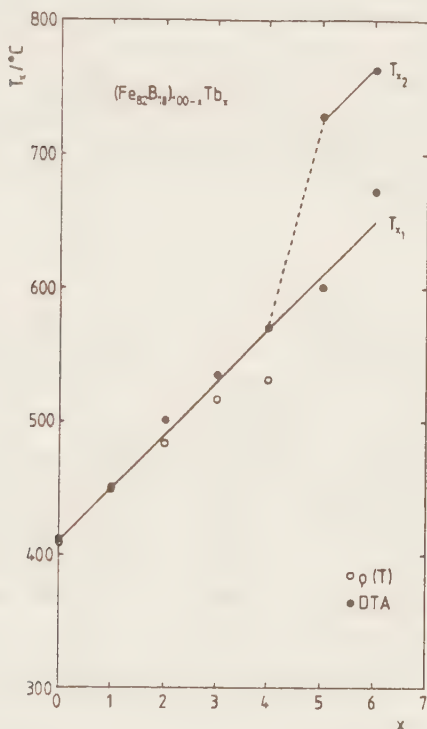


Abb.24: Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Tb-Konzentration (Amorph-Kristallin-Phasendiagramm)

T_{x1} steigt etwa linear mit der Tb-Konzentration an - von 411°C für das reine $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ bis zu 672°C für die Probe mit 6at% Tb. Die zweiten Kristallisationstemperaturen der Bänder mit 5 und 6at% Tb liegen um etwa 110K über den jeweiligen T_{x1} .

Die aus den Widerstandsmessungen erhaltenen T_x sind durchweg etwas niedriger als die aus den DTA-Messungen, was auf die kleinere Aufheizrate (17 statt 20 K/min) zurückzuführen ist.

In Tabelle 6 sind die höchsten in $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ gemessenen Kristallisationstemperaturen mit denen ähnlicher Verbindungen anderer Autoren verglichen. Das T_{x1} der $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$ -Probe ist mit Abstand das größte in diesen Materialien beobachtete. Das ist um so bemerkenswerter, wenn man bedenkt, daß es anderen Autoren nicht gelungen ist, Fe-B-Tb-Bänder ohne den Zusatz von La rein amorph überhaupt herzustellen (3,24,162) (s. Kap.2.3. und 4.2.).

Zusammensetzung	Art	$T_{x1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{x2}/^{\circ}\text{C}$	Quelle
$\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Tb}_5$	Schicht	490	660	(163)
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{15}\text{Er}_5$	Band	600	-	(152)
$(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{90}\text{Tb}_5\text{La}_5$	Band	-	660/695	(4)
$\text{Fe}_{74}\text{B}_{16}\text{Tb}_5\text{La}_5$	Band	493	577	(162)
$\text{Fe}_{74}\text{B}_{16}\text{Ho}_5\text{La}_5$	Band	607	762	(162)
$(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$	Band	672	763	diese Arbeit

Tabelle 6: Kristallisationstemperaturen
verschiedener Fe-B-R-Proben

Die Unterschiede in den Kristallisationstemperaturen hängen vermutlich mit der Herstellung der Proben zusammen. Nach Abb.24 wird die Kristallisationstemperatur im wesentlichen von dem Gehalt an Seltener Erde bestimmt, der für die Bildung kristalliner Phasen zur Verfügung steht. Wird dieser durch Oxydation während der Herstellung verringert, nimmt T_x entsprechend ab. Der Zusatz

des Lanthans, das nicht mit dem Eisen reagiert, bewirkt demnach einen Oxydationsschutz für das Terbium. Die von mir ohne La-Beimischung erreichten hohen T_x -Werte sind also eine direkte Folge der besonders sorgfältigen Probenherstellung.

Daß der Zusatz einiger Prozent Seltener Erden die Kristallisationstemperatur von Fe-B drastisch erhöht, liegt vielleicht daran, daß die Seltenen Erden mit dem Bor in der amorphen Phase Boride bilden (R-Boride sind wesentlich stabiler als Fe-Boride), was die Energiebarriere für die Kristallisation der amorphen Phase heraufsetzt (152).

5.1.3. Röntgenbeugung

Um zu einer detaillierten Analyse der beim Phasenübergang amorph-kristallin auftretenden Phasen in den $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ -Bändern zu gelangen, wurden nicht nur Röntgenbeugungsdiagramme der in der DTA bzw. im Widerstandsofen auskristallisierten Proben angefertigt, sondern darüber hinaus Bandabschnitte der verschiedenen Zusammensetzungen bei je einem Dutzend verschiedener Temperaturen von 200 bis 850 °C jeweils eine Stunde lang getempert. Die Proben befanden sich dabei in evakuierten Quarzkapseln (10^{-5} mPa). Anschließend wurden sie bei Zimmertemperatur im Diffraktometer (s. Kap. 3.2.) geröntgt.

Abb. 25 zeigt zwei typische Röntgenbeugungsdiagramme von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{99}\text{Tb}_1$ im amorphen und im auskristallisierten Zustand. Unterhalb der Kristallisationstemperatur, die bei dieser Art der Wärmebehandlung in allen Proben natürlich niedriger ist als die aus den Widerstands- und DTA-Messungen ermittelte, sieht man den breiten amorphen Buckel; oberhalb von T_x dominieren α -Fe und Fe_3B (tetragonal). Außerdem sind kleine Mengen von $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auszumachen.

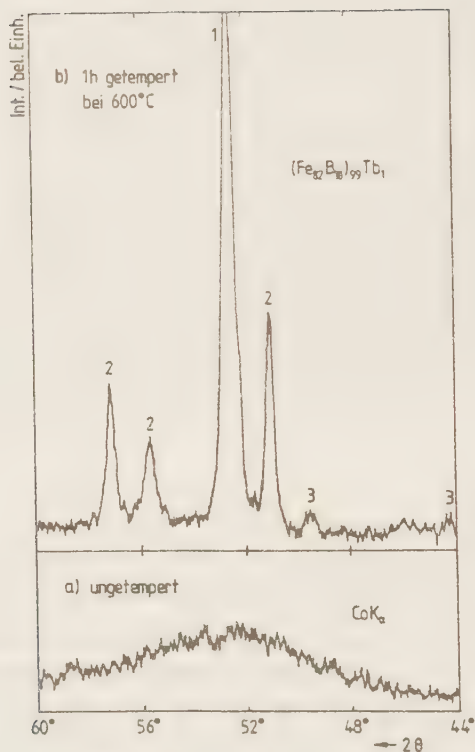


Abb.25: Röntgenbeugungsspektren von
 $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{99}\text{Tb}_1$ (Ausschnitt)

Zuordnung der Peaks:

- 1 α -Fe und Fe_3B - tetragonal
- 2 Fe_3B - tetragonal
- 3 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Die Röntgenspektren von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{98}\text{Tb}_2$ sind praktisch identisch mit denen der 1at% Tb-Probe und sind deshalb hier nicht abgebildet. Es tauchen nur in einem Teil der Spektren zwei sehr kleine zusätzliche Reflexe bei 47,6 bzw. 67,5° auf, die aber nicht identifiziert werden konnten.

Überraschend zeigen $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{97}\text{Tb}_3$ und $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{96}\text{Tb}_4$ zwei verschiedene kristalline Bereiche (Abb.26,27), obwohl die Widerstands- und DTA-Diagramme dieser beiden Verbindungen nur einen Phasenübergang amorph-kristallin aufweisen. Die Peaks in den Röntgenspektren der Zwischenphase unmittelbar oberhalb der Kristallisationstemperaturen

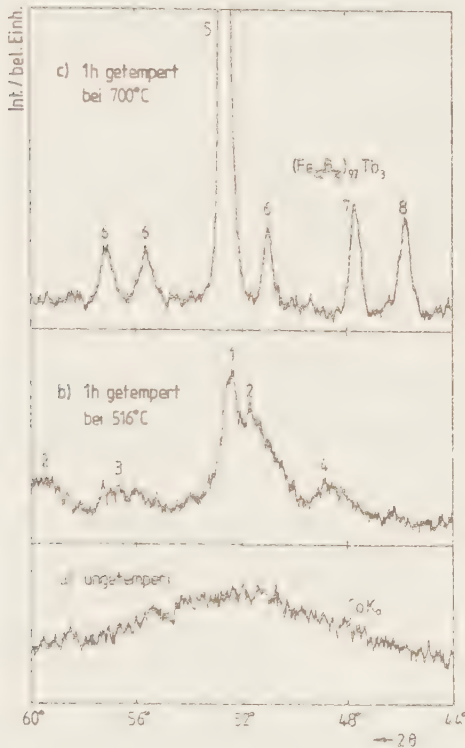


Abb.26: Röntgenbeugungsspektren von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{97}\text{Tb}_3$ (Ausschnitt)

- | | |
|---|--|
| 1 a-Fe | 5 a-Fe und Fe_3B -tetragonal |
| 2 TbFe_3 | 6 Fe_3B -tetragonal |
| 3 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$ | 7 TbFe_2 |
| 4 Fe_3B -orthorhombisch | 8 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ |

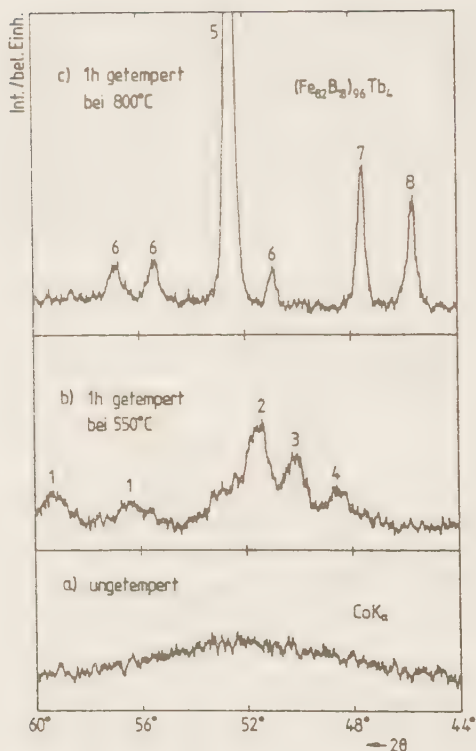


Abb.27: Röntgenbeugungsspektren von
(Fe₈₂B₁₈)₉₆Tb₄ (Ausschnitt)

- | | |
|--|---|
| 1 Tb ₂ Fe ₁₇ | 5 α -Fe und Fe ₃ B - tetragonal |
| 2 TbFe ₃ | 6 Fe ₃ B - tetragonal |
| 3 Fe ₂ B und Tb ₂ Fe ₁₇ | 7 TbFe ₂ |
| 4 Fe ₃ B - orthorhombisch | 8 Tb ₂ Fe ₁₄ B |

sind allerdings sehr verschmiert (Abb.26b und 27b), während die Reflexe der Hochtemperaturspektren sehr scharf sind. Dort dominiert wie schon in den 1- und 2at% Tb-Proben α -Fe.

Die Beugungsbilder der Bänder mit 5 und 6at% Tb sind nahezu identisch, weshalb in dieser Arbeit nur typische

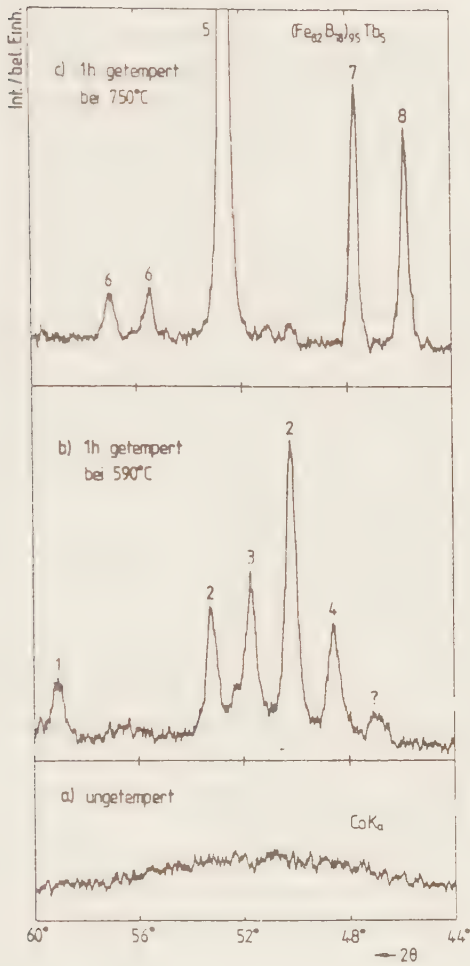


Abb.28: Röntgenbeugungsspektren von
 $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ (Ausschnitt)

- | | |
|---|--|
| 1 $\text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$ | 5 $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_3B -tetragonal |
| 2 Fe_2B und $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$ | 6 Fe_3B -tetragonal |
| 3 TbFe_3 | 7 TbFe_2 |
| 4 Fe_3B -orthorhombisch | 8 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ |

? nicht identifizierte Phase

Spektren von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ abgebildet sind (Abb.28).

Im Gegensatz zu den Proben mit 3 und 4 at% Tb sind in den Tb-reichen Bändern beide kristalline Bereiche durch scharfe Reflexe charakterisiert, was mit der Beobachtung der deutlichen DTA-Peaks beim Übergang von einem zum anderen Phasengebiet (s. Abb.23, Kap.5.1.2.) übereinstimmt.

Während im Bereich zwischen den beiden Kristallisationstemperaturen die zu den verschiedenen Phasen gehörenden Peaks sich in ihrer Intensität nicht sehr unterscheiden (Abb.28b), dominiert, wie Abb.28c zeigt, oberhalb der zweiten Kristallisationstemperatur neben TbFe_2 und $\text{Fe}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ vor allem $\alpha\text{-Fe}$.

In Tabelle 7 sind alle im System $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ nachgewiesenen Phasen zusammengefaßt. Die obere Hälfte zeigt, daß mit zunehmendem Tb-Gehalt die für auskristallisiertes $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ typischen Phasen verschwinden, wobei $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{97}\text{Tb}_3$ eine Mittelstellung zwischen den Tb-armen und den Tb-reichen Bändern einnimmt. $\alpha\text{-Fe}$ kristallisiert in den Tb-reichen Proben erst oberhalb von T_{x2} . Die bei den Bändern mit 3 bis 6 at% Tb oberhalb der zweiten Kristallisationstemperatur identifizierten Phasen stimmen im wesentlichen mit denen überein, die in den Tb-armen Proben direkt nach der Kristallisation auftreten - bis auf das zusätzliche TbFe_2 . Die Kristallisation führt also bei allen Bändern in einen ähnlichen kristallinen Endzustand, der von den Tb-reichen Proben allerdings erst über eine Zwischenstufe erreicht wird.

Zu erwähnen bleibt noch, daß in Tabelle 7 nicht der bei hohen Temperaturen stattfindende Zerfall des metastabilen Fe_3B -tetragonal in Fe_2B und $\alpha\text{-Fe}$ berücksichtigt ist. Es soll nur bemerkt werden, daß das Zulegieren von Tb diese Zersetzung offensichtlich hemmt und zu höheren Temperaturen verschiebt. So zerfiel Fe_3B -tetragonal z.B. im reinen $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ schon bei 475°C , in $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{97}\text{Tb}_3$ erst bei 800°C und war in $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$ noch bei 850°C stabil.

Vergleicht man die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen der $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ -Bänder mit denen anderer Autoren an ähnlichen Verbindungen, so fallen deutliche

Unterschiede auf. So fanden z.B. WRZECIOŃC et al. in $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Tb}_1\text{La}_1$ zwar $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3B - orthorhombisch und tetragonal, aber keine R-Verbindung (154). KISEI-KOSZO et al. konnten in Fe-B-R-Bändern, die einige Prozent La,

oberhalb von T_{x1} :

0 at% Tb	1 at% Tb	2 at% Tb	3 at% Tb	4 at% Tb	5 at% Tb	6 at% Tb
$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$			
$\text{Fe}_3\text{B-t}$	$\text{Fe}_3\text{B-t}$	$\text{Fe}_3\text{B-t}$	$\text{Fe}_3\text{B-t}$			
	$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$				
		?	?		?	?
			$\text{Fe}_3\text{B-o}$	$\text{Fe}_3\text{B-o}$	$\text{Fe}_3\text{B-o}$	$\text{Fe}_3\text{B-o}$
			TbFe_3	TbFe_3	TbFe_3	TbFe_3
			$\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$
				Fe_2B	Fe_2B	Fe_2B
					$\text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$	$\text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$

oberhalb von T_{x2}^+ :

	$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$
	$\text{Fe}_3\text{B-t}$	$\text{Fe}_3\text{B-t}$	$\text{Fe}_3\text{B-t}$	$\text{Fe}_3\text{B-t}$
	TbFe_2	TbFe_2	TbFe_2	TbFe_2
	$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
	?	?	?	?
	$(\text{Tb})^{*+}$			

t tetragonal

o orthorhombisch

+ Widerstands- und DTA-Messungen zeigen kein T_{x2} in den Proben mit 3 und 4 at% Tb

++ nur ein kleiner Reflex bei 690 und 700 °C, keiner bei 800 °C

? nicht identifizierte Phase

Tabelle 7: Kristalline Phasen in $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$
(vgl. Abb.24, Kap.5.1.2.)

Ce, Pr, Ho oder Er enthielten, zwar verschiedene binäre R-Fe-Verbindungen nachweisen, aber kein ternäres R-Fe-B (151).

KOON et al. fanden in ihren $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{90}\text{Tb}_5\text{La}_5$ -Bändern zwar auch zwei verschiedene kristalline Bereiche, beobachteten jedoch, ähnlich wie die schon erwähnten KISDI-KOSZÓ et al., keine ternären R-Fe-B-Verbindungen (4,27). Eine ternäre R-Fe-B-Phase, vermutlich $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, trat bei KOON et al. erst bei einem Seltenen-Erd-Anteil von 15 at% auf (5).

Wie der Vergleich der $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ -Bänder untereinander und mit ähnlichen Stoffen in der Literatur zeigt, hängen der Kristallisationsprozeß und seine Endprodukte offenbar stark von der Art und Menge der zulegierten Seltenen Erden ab.

5.2. $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$

5.2.1. Kristallisationstemperaturen aus Messungen des elektrischen Widerstands

Auch die Kristallisationstemperaturen der amorphen Nd-Fe-B-Bänder wurden aus dem für die Kristallisation typischen Widerstandsabfall ermittelt.

In Abb. 29 ist der Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$ dargestellt. Die Kurve steigt leicht bis zur Kristallisationstemperatur $T_x = 492^\circ\text{C}$ und mündet nach dem drastischen Abfall (Phasenübergang amorph-kristallin) in die für die kristalline Phase typische reversible Gerade. Der $\rho(T)$ -Verlauf ähnelt stark dem von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{98}\text{Tb}_2$ (Abb. 19 in Kap. 5.1.1.). Die 3 at% Nd in diesem Band bewirken im wesentlichen einen Anstieg der Kristallisationstemperatur um über 80 K. Der Widerstand des auskristallisierten Bandes

ist bei Zimmertemperatur um den Faktor 2,6 kleiner als der der amorphen Probe.

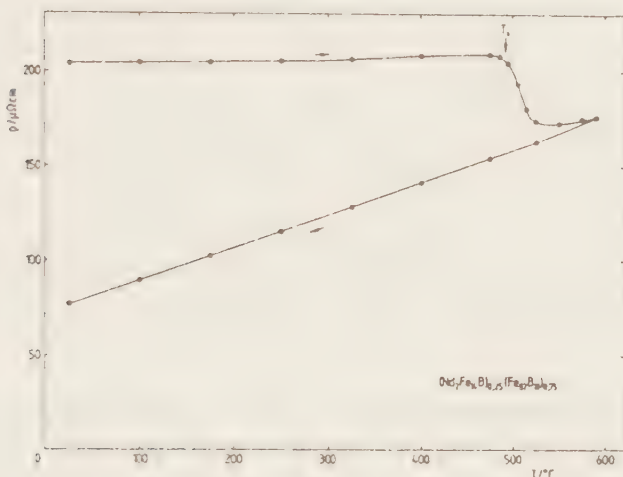


Abb. 29: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$
- Aufheizrate 17 K/min

Der Verlauf des spezifischen Widerstands als Funktion der Temperatur für Nd-Fe-B-Bänder mit höherer Nd-Konzentration ist in Abb. 30 aufgetragen. Während für $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,5}$ die Obergrenze des Meßbereichs des Ofens in etwa mit der Kristallisationstemperatur zusammenfällt (vgl. Abb. 21, Kap. 5.1.1.), ist T_x für $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ offensichtlich deutlich höher als 600 °C: die $\rho(T)$ -Kurven im amorphen Zustand sind fast oder sogar ganz reversibel beim Aufheizen bis zu dieser Temperatur.

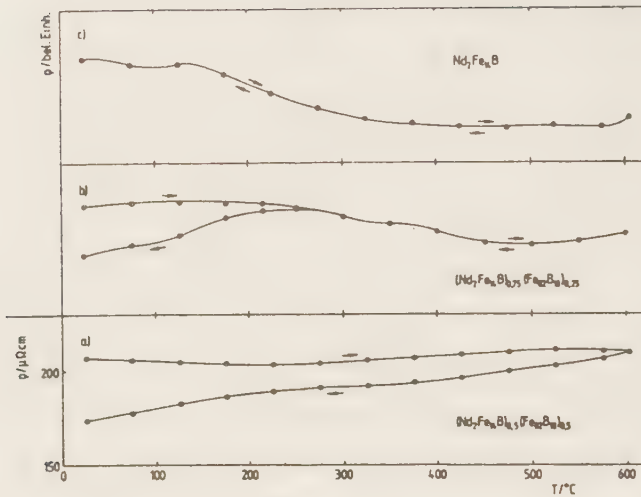


Abb.30: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ mit $x=0,5$ (a), $x=0,75$ (b) und $x=1$ (c) – Aufheizrate 17K/min

(Die Länge der Proben in (b) und (c) war kürzer als der Abstand zwischen den Meßkontakten im Ofen – s. Kap.3.4.; deshalb wurden kleine W-Plättchen als Kontaktbrücken während der Messung benutzt: eine Aussage über den Absolutwert von ρ ist deshalb nicht möglich.)

5.2.2. Kristallisationstemperaturen aus DTA-Messungen

Ebenso wie an den Tb-Fe-B-Proben wurden an den Nd-Fe-B-Bändern Differentialthermoanalysen durchgeführt, um den Meßbereich für die Kristallisationstemperaturen zu höheren Temperaturen hin zu erweitern.

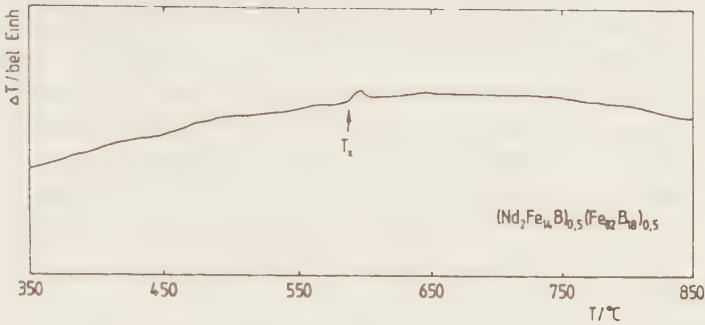


Abb.31: DTA-Diagramm von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,5}$
 - Aufheizkurve (Aufheizrate 20 K/min)

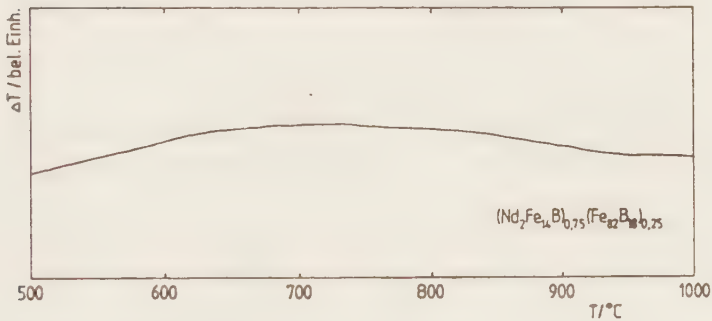


Abb.32: DTA-Diagramm von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$
 - Aufheizkurve (Aufheizrate 20 K/min)

Das DTA-Diagramm von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,5}$ zeigt Abb.31. Man sieht einen scharfen exothermen Peak bei 587°C , der die Kristallisationstemperatur T_x kennzeichnet.

Eine ähnliche DTA-Kurve wie $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,5}$ zeigt auch das $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$ -Band, nur daß hier der exotherme Peak schon bei 511°C liegt.

Hochinteressant sind die DTA-Diagramme der Nd-reichen

Proben, deren T_x nach den Widerstandsmessungen in Kap. 5.2.1. oberhalb von 600°C liegen müssen. Die DTA-Kurven von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ und von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zeigen bis 650°C kein Anzeichen für einen scharfen Phasenübergang amorph-kristallin. Wie Abb.32 zeigt, konnte eine solche Umwandlung in $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ nicht einmal beim Aufheizen bis 1000°C beobachtet werden. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen in Kap. 5.2.3. belegen, daß diese Proben tatsächlich bis zu extrem hohen Temperaturen röntgenamorph sind.

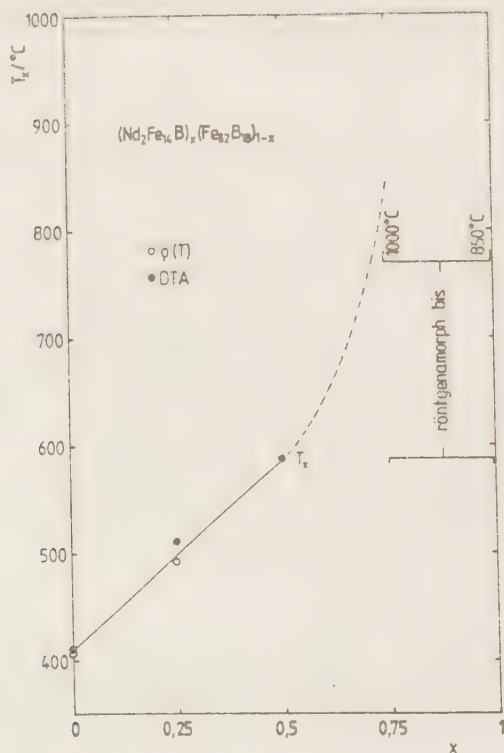


Abb.33: Kristallisationstemperaturen im System $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ (Amorph-Kristallin-Phasendiagramm)

In Abb.33 sind alle im System $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ gemessenen Kristallisationstemperaturen zusammengefaßt. Soweit sie aus Messungen des elektrischen Widerstands bestimmt wurden, liegen sie etwas niedriger als die DTA-Werte, was hier, wie bei den Tb-Fe-B-Bändern, auf die niedrigere Aufheizrate von 17K/min statt 20K/min zurückzuführen ist. T_x steigt von $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ bis zur Probe mit etwa 5,5 at% Nd-Gehalt linear an.

Von HADJIPANAYIS et al. wurden Kristallisationstemperaturen in Seltenen-Erd-Eisen-Metalloid-Bändern, die ungefähr die Zusammensetzung $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{M}$ hatten, aus DTA- und DSC-Messungen ermittelt (6,62,119,155,156). Sie reichen von 400 °C in teilkristallinem $\text{Fe}_{76}\text{Pr}_{16}\text{B}_5\text{Si}_3$ (62) bis zu 560 °C in $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{77}\text{B}_9$ und 680 °C in $\text{Er}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ (156), sind also alle deutlich niedriger als 850 oder gar 1000 °C, bis zu welchen Temperaturen die DTA-Diagramme von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bzw. $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ keinen exothermen Peak zeigen, der auf einen Phasenübergang amorph-kristallin hinweist. Die Tatsache, daß in den DSC-Diagrammen von HADJIPANAYIS et al. deutliche Peaks auftreten (s. z.B. (119)), unterstützt die Vermutung, daß die in dieser Arbeit untersuchten Nd-reichen Bänder tatsächlich bis zu extrem hohen Temperaturen röntgenamorph bleiben. Wie bereits erwähnt, waren die Bänder der HADJIPANAYIS-Gruppe im „as-quenched“-Zustand häufig nur teilamorph (6,62), besaßen also bereits Kristallisationskeime, was ihre vergleichsweise niedrigen Kristallisationstemperaturen erklärt.

5.2.3. Röntgenbeugung

Von allen Nd-Fe-B-Bändern, die, wie in den vorhergehenden Unterkapiteln beschrieben, im Widerstandsofen oder

in der DPA aufgeheizt worden waren, wurden nach dem Wiederabkühlen bei Zimmertemperatur Röntgenbeugungsdiagramme im Diffraktometer aufgenommen.

Abb.34 zeigt das Ergebnis für $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$.

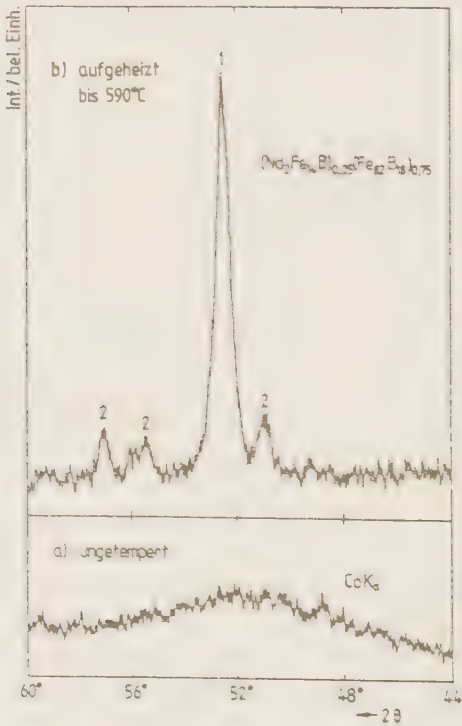


Abb.34: Röntgenbeugungsspektren von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$ (Ausschnitt)

a) ungetempert

b) nach Aufheizen im

Widerstandsofen bis 590°C

1 $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_3B - tetragonal

2 Fe_3B - tetragonal

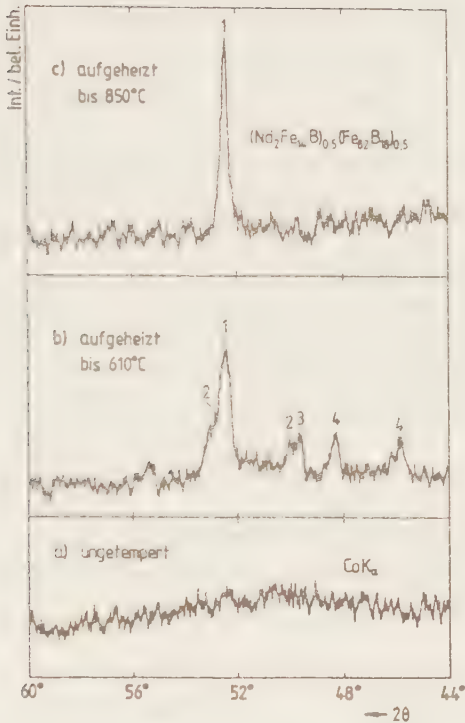


Abb.35: Röntgenbeugungsspektren von

$(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0.5}$
(Ausschnitt)

a) ungetempert

b) nach Aufheizen im
Widerstandsofen bis 610 °C

c) nach Erwärmen in der DTA
bis 850 °C

1 a-Fe

2 Fe_2B

3 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$

4 Fe_3B - orthorhombisch

In der bis 590°C aufgeheizten Probe sieht man nur $\alpha\text{-Fe}$ - und Fe_3B -tetragonal-Peaks. Nd-Verbindungen sind nicht zu sehen, was darauf schließen läßt, daß sie sich entweder bei dieser Temperatur noch nicht gebildet haben oder daß sie in zu geringer Menge vorliegen, um nachgewiesen werden zu können.

Das Beugungsdiagramm des in der DTA bis auf 800°C aufgeheizten $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$ -Bandes unterscheidet sich nicht von dem in Abb.34b und ist deshalb hier nicht wiedergegeben.

In Abb.35 sind die Röntgenaufnahmen von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,5}$ aufgezeichnet. Bei dem bis 610°C erwärmten Bandabschnitt sind Reflexe von $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3B -orthorhombisch, Fe_2B und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ zu erkennen, während die bis 850°C geheizte Probe nur einen $\alpha\text{-Fe}$ -Peak zeigt. Da die für DTA-Messungen benutzten Bandabschnitte kürzer sind als die für Widerstandsmessungen, liegen die Intensitäten eventuell vorhandener Reflexe von Nd-Verbindungen vielleicht unterhalb der Nachweisgrenze der Apparatur

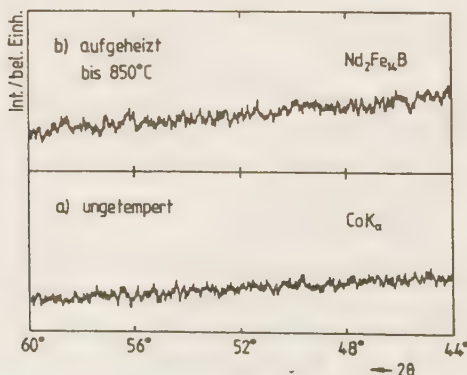


Abb.36: Röntgenbeugungsspektren von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Ausschnitt)
 a) ungetempert
 b) nach Aufheizen in der DTA bis 850°C

und sind deshalb in Abb.35c nicht zu sehen.

Die interessantesten Röntgendiagramme gehören zu den Abschnitten der $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ - und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Bänder, die im Widerstandsofen und in der DTA auf maximal 1000°C erwärmt worden sind. Sie zeigen ausnahmslos kein Anzeichen irgendeiner kristallinen Phase, wie Abb.36 für das $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Band beweist. Alle anderen Beugungsspektren der aufgeheizten $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ - und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Proben sind fast identisch mit den in dieser Abbildung gezeigten. Die Beugungsspektren unterstreichen also die bereits im vorigen Unterkapitel geäußerte Hypothese, daß $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bis mindestens 850°C und $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ bis mindestens 1000°C röntgenamorph sind.

6. KRISTALLSTRUKTUR VON $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ BEI HOHEN TEMPERATUREN

Wie Kap.5.2. gezeigt hat, ist der Kristallisationsprozeß in den Nd-Fe-B-Bändern noch nicht vollständig geklärt. Insbesondere ist die Frage noch offen, wo und wie ein eventueller Phasenübergang amorph-kristallin in den Proben mit hohen Nd-Konzentrationen vonstatten geht. Eine geeignete Möglichkeit, dieses Problem anzugehen, schien der inzwischen zur Verfügung stehende ortsempfindliche Detektor (OED) in Verbindung mit einer Röntgenkamera zu sein (s. Kap.3.6.), da so In-situ-Beobachtungen des Kristallisationsvorganges während des Aufheizens der Bänder auf dem angeschlossenen Bildschirm möglich waren.

Um die Ergebnisse der Hochtemperaturrentgenbeugung an den verschiedenen Bändern im System $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ miteinander vergleichen zu können, wurden alle Proben nach dem in Abb.37 dargestellten Schema aufgeheizt. Zunächst wurde von jedem Band 2 min lang ein Spektrum bei Zimmertemperatur aufgenommen; dann wurde die Probe auf

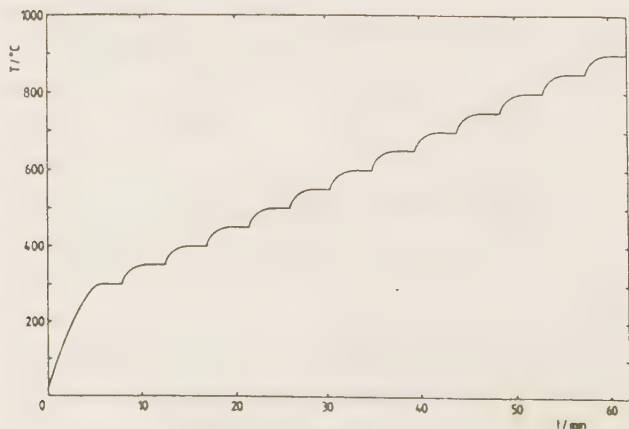


Abb.37: Hochtemperaturrentgen-Aufheizkurve

300 °C erwärmt und wieder für zwei Minuten geröntgt. Dieser Prozeß wurde, wie Abb.37 zeigt, in 50 K-Schritten bis zu 900 °C wiederholt. Die Meßzeit betrug immer 2min bei jeweils konstanter Temperatur.

Wie in Kap.3.5. bereits erwähnt wurde, kann der fest an der Debye-Scherrer-Kamera montierte OED nur einen 2 θ -Bereich von etwa 20 ° simultan registrieren. Die Position des Detektors wurde so gewählt, daß die amorphen Buckel der Bänder bei Raumtemperatur etwa in der Mitte der aufgenommenen Spektren lagen.

Abb.38 zeigt zunächst die in Fe₈₂B₁₈ gefundenen amorphen

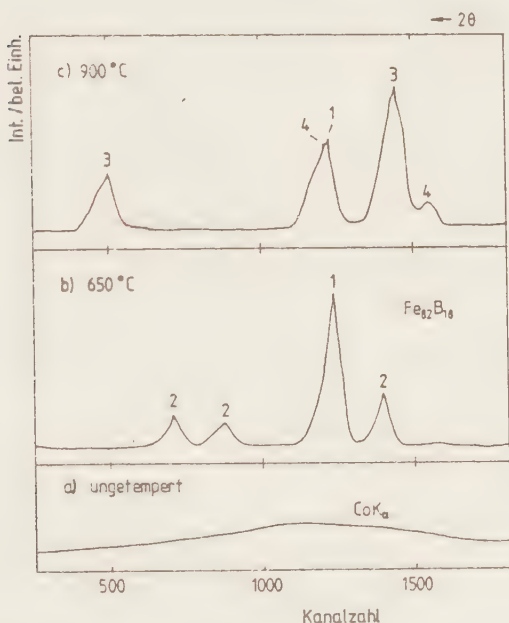


Abb.38: Hochtemperatur-Röntgenbeugungsspektren von Fe₈₂B₁₈
- gemessen bei verschiedenen Temperaturen

1 α -Fe und Fe₃B - tetragonal

2 Fe₃B - tetragonal

3 γ -Fe

4 Fe₂B

und kristallinen Phasenbereiche. Bei Zimmertemperatur kann man einen breiten amorphen Peak erkennen. Nach der Kristallisation erscheinen α -Fe und Fe_3B -tetragonal-Reflexe (Abb.38b). Bei 900°C hat sich das metastabile Fe_3B in Fe_2B und α -Fe zersetzt, das sich seinerseits schon zum großen Teil in die Hochtemperaturphase γ -Fe umgewandelt hat (Abb.38c).

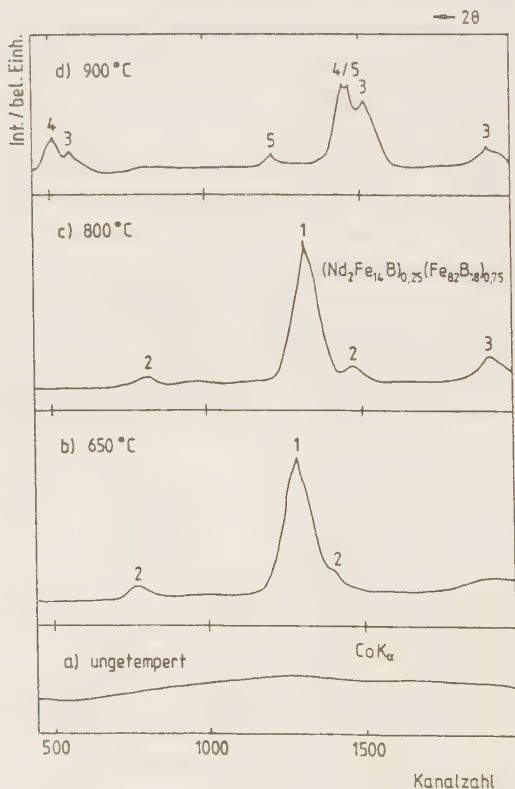


Abb.39: Hochtemperatur-Röntgenbeugungsspektren
von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0.75}$

1 α -Fe und Fe_3B -tetragonal
2 Fe_3B -tetragonal

3 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
4 γ -Fe

5 Fe_2B

In Abb.39 sind die wichtigsten Spektren von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$ zusammengestellt. Auch hier kristallisiert die amorphe Phase zunächst in α -Fe und Fe_3B -tetragonal (Abb.39b). Bei 800°C ist ein zusätzlicher Reflex zu erkennen: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Bis 900°C hat sich Fe_3B zu Fe_2B und Fe zersetzt, das hier schon vollständig in der γ -Modifikation vorliegt. Weitere $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Linien sind zu identifizieren.

Abb.40 zeigt eine Auswahl aus den Beugungsdiagrammen von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,5}$. Die Kristallisation in diesem Band unterscheidet sich stark von der in $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$. Unmittelbar nach der Kristallisation erscheint hier weder Fe noch das tetragonale Fe_3B ; stattdessen erkennt man orthorhombische Fe_3B -, Fe_2B - und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$ -Linien (Abb.40b). Nd-Verbindungen bildeten sich in dem eben beschriebenen Nd-ärmeren Band ($x=0,25$) erst bei 750°C .

Beim Aufheizen auf 650°C verschwinden die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$ -Reflexe. An ihre Stelle treten jetzt doch noch tetragonale Fe_3B - und α -Fe-Peaks. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwinden alle Linien bis auf den stärker gewordenen α -Fe(110)-Reflex (Abb.40d) - vgl. auch Abb.35c (Kap.5.2.3.).

Bei 800°C erkennt man zusätzlich wieder einen Fe_2B -Peak und Linien einer Nd-Verbindung. Diesmal handelt es sich, wie schon beim $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$ -Band, um $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Bei 900°C liegt Eisen wieder in der Hochtemperatur-Modifikation vor.

$(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ ließ sich unter den in Kap.5.2. beschriebenen Bedingungen nicht in den kristallinen Zustand überführen. Wie Abb.41 verdeutlicht, war das unter den hier vorliegenden Bedingungen anders. Bei 650°C sieht man schwach den $\text{Fe}_2\text{B}(121)$ - und den α -Fe(110)-Reflex aus dem Untergrund herauswachsen. Bei 750°C kommt ein $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Peak hinzu und der Fe-Reflex wächst drastisch an. Das Spektrum bei 800°C ähnelt sehr dem bei 650°C : die Intensität des Fe-Peaks hat wieder abgenommen, die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Linie ist ganz verschwunden.

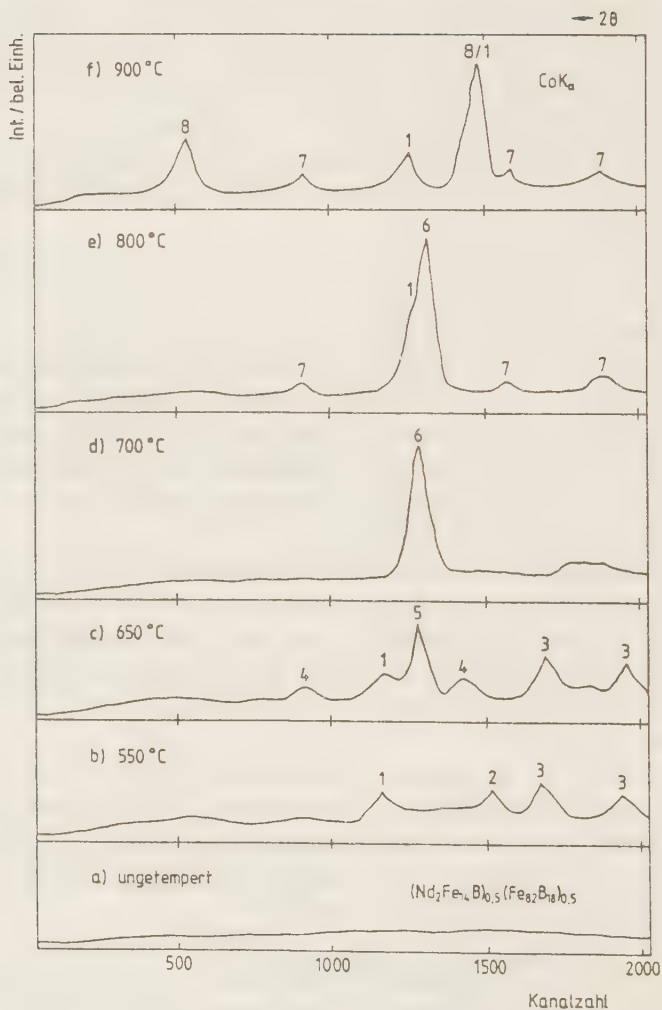


Abb.40: Hochtemperatur-Röntgenbeugungsspektren
von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0.5}$

- | | |
|---|--|
| 1 Fe_2B | 5 $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_3B -tetragonal |
| 2 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ und Fe_2B | 6 $\alpha\text{-Fe}$ |
| 3 Fe_3B -orthorhombisch | 7 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ |
| 4 Fe_3B -tetragonal | 8 $\gamma\text{-Fe}$ |

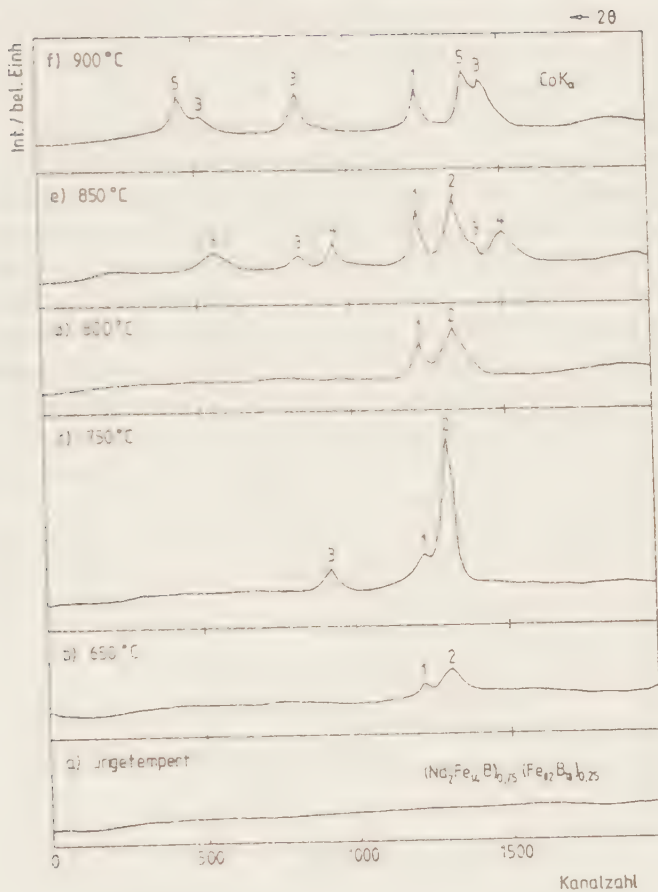


Abb. 41: Hochtemperatur-Röntgenbeugungsspektren
 von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{32}\text{B}_{18})_{0,25}$

Auf dem 850 °C -Spektrum ist eine Fülle von Phasen zu erkennen: Fe_2B , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ und $\alpha\text{-Fe}$. Bei 900 °C ist $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ die einzige Nd-Verbindung, $\alpha\text{-Fe}$ hat sich in $\gamma\text{-Fe}$ umgewandelt.

Die Tatsache, daß im Gegensatz zu Kap.5.2. das $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ -Band in diesem Experiment den Phasenübergang amorph-kristallin vollzieht, unterstreicht, daß das Kristallisationsverhalten dieser Probe sehr stark von den Aufheizbedingungen abhängt. Wie aus Abb.41 hervorgeht, geht die Kristallisation sehr langsam vonstatten und ist eigentlich erst bei fast 900 °C vollständig abgeschlossen. Hinzu kommt, daß die mittlere Aufheizrate, die sich aus Abb.37 bestimmen läßt, mit etwa 10 K/min oberhalb von 300 °C kleiner ist als die in den DTA-Experimenten (20 K/min), was eine niedrigere Kristallisationstemperatur erwarten läßt.

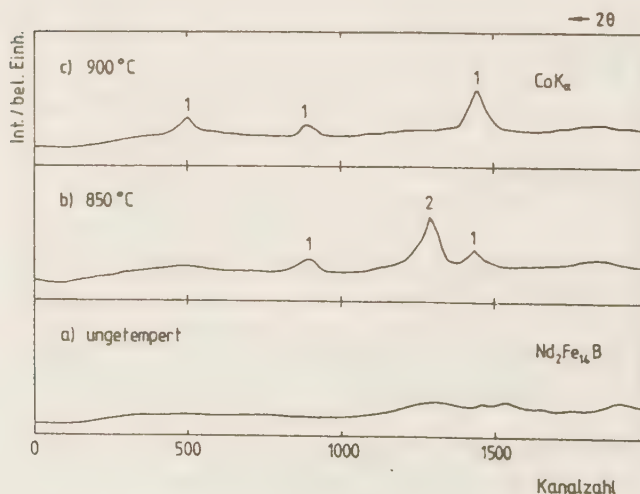


Abb.42: Hochtemperatur-Röntgenbeugungsspektren von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

1 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
2 $\alpha\text{-Fe}$

Noch zögernder erfolgt die Kristallisation in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Abb.42). Zunächst ist zu bemerken, daß der amorphe Bukkel in Abb.42a im Gegensatz zu denen der anderen untersuchten Bänder eine gewisse, wenn auch schwache, Strukturierung aufweist. Die Probe bleibt amorph bis etwa 650°C , wo ganz langsam ein $\alpha\text{-Fe}$ -Peak aus dem Untergrund zu wachsen beginnt, der später von einigen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Peaks begleitet wird (Abb.42b). Bei 900°C ist die Fe-Linie verschwunden und das Band zeigt nur noch $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Reflexe, es ist also einphasig.

Die Kristallisation der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe, die unter den Bedingungen von Kap.5.2. bis mindestens 850°C röntgenamorph blieb, geht, wie man Abb.42 entnehmen kann, sehr langsam vor sich, führt aber dafür fast ohne Zwischenphasen zur $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase.

Aus allen Hochtemperatur-Röntgenspektren läßt sich ein schematisches Nichtgleichgewichtsphasendiagramm für

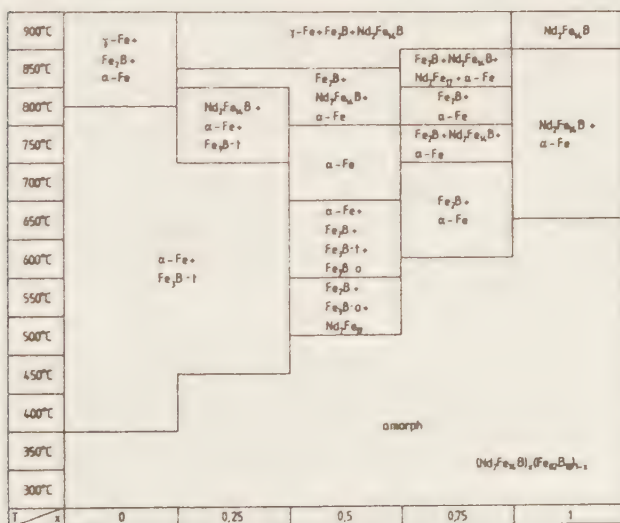


Abb.43: Nichtgleichgewichtsphasendiagramm
des Systems $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$

den Übergang amorph-kristallin im pseudobinären System $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ entwickeln, das in Abb.43 dargestellt ist.

Aus dem Bild werden mehrere Dinge deutlich: die Kristallisation in den beiden Randkomponenten ($x=0$ und 1) geht ziemlich direkt in den „Endzustand“ bei 900°C über, während die dazwischen liegenden Bänder viele Kristallisationsstufen durchlaufen müssen, die allerdings in den $\rho(T)$ - und DTA-Messungen bis auf die erste nicht zu sehen sind (s. Kap.5.2.1. und 5.2.2.). Der kristalline Zustand dieser Proben bei der höchsten gemessenen Temperatur setzt sich einfach aus denen der Randphasen zusammen: Fe (α - oder γ -Modifikation), Fe_2B und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Der Grund für die einfachere Kristallisationskinetik der Randkomponenten liegt wahrscheinlich darin, daß sie im Gegensatz zu den anderen untersuchten Zusammensetzungen einphasig ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) bzw. eutektisch ($\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$) sind.

Allen Nd-haltigen Bändern - außer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - ist gemeinsam, daß die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase nicht direkt aus dem amorphen Zustand entsteht, sondern erst bei hohen Temperaturen aus einem Gemisch aus kristallinen Phasen und einem vermuteten amorphen Rest, der allerdings nicht nachweisbar war. Für die Existenz einer solchen amorphen bzw. mikrokristallinen Restphase spricht die Tatsache, daß in Bändern mit mittlerem Nd-Gehalt ($x=0,5$ und $0,75$) Reflexe von Nd-Verbindungen bei bestimmten Temperaturen auftreten, bei weiterem Erwärmen wieder ganz verschwinden und schließlich bei noch höheren Temperaturen wieder auftauchen.

Ein Vergleich der in Abb.43 zusammengefaßten Ergebnisse mit dem von SAGAWA et al. angegebenen Phasendiagramm (Abb.10, Kap.2.3.) ist aus verschiedenen Gründen schwierig. Zum einen stellt das SAGAWA-Diagramm nur die Projektion von Liquidus-Linien in eine beliebige Temperaturebene dar; diese Linien sind darüber hinaus nur Schmelzrinnen, während die Lage der Maxima zwischen diesen Rinnen nicht eingezeichnet ist. Zum anderen fehlen in Abb.10

die für das Phasendiagramm wichtigen Solidus-Linien.

Auf der anderen Seite ist das Nichtgleichgewichtsphasendiagramm des Systems $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ (Abb.43) zwar nur ein Schnitt durch das gesamte Nd-Fe-B-Phasendiagramm, zeigt aber dafür die vollständige Temperaturabhängigkeit der beim Auskristallisieren der amorphen Bänder entstehenden Phasen - von Zimmertemperatur bis 900°C .

Vergleicht man nun im einzelnen die kristallinen Phasen, die aus der amorphen Phase herauswachsen, mit denen, die sich beim Abkühlen aus der Schmelze bilden, ergibt sich im wesentlichen eine Übereinstimmung zwischen den Endprodukten beider Verfahren.

Die Entstehung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, das sich als Zwischenphase beim Auskristallisieren der Bänder mit $x = 0,5$ und $0,75$ herausbildet, ist nach SAGAWA et al. auf die Fläche des Dreiecks $(\text{Fe})\text{p}_6\text{U}_{11}$ (Abb.10) und auf das Gebiet entlang der Linie $\text{U}_{11}\text{U}_{14}$ beschränkt, d.h. auf einen Bereich, der die Legierungen $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,5}$ und $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ nicht einschließt. Allerdings ist $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ in den auskristallisierten Bändern auch nur in kleinen Temperaturintervallen (jeweils etwa 50K) zu beobachten, die zudem einige 100K unterhalb der von SAGAWA et al. angegebenen Liquidus-Punkte liegen (s. Tabelle in Abb.10).

An dieser Stelle sei noch einmal betont, daß es sich bei Abb.43 nicht um ein Gleichgewichtsphasendiagramm handelt, das deshalb nur schwer mit dem SAGAWA-Diagramm zu vergleichen ist. Im von mir untersuchten Nichtgleichgewichtsphasendiagramm sind in erster Linie nicht die Endprodukte bei 900°C von entscheidender Bedeutung, sondern die Temperaturabhängigkeit der Zwischenphasen, die zeigt, auf welcher komplizierten Weise die magnetisch interessanten Endprodukte entstehen.

Zum Schluß dieses Kapitels bleibt noch zu bemerken, daß die in Nd-Fe-B-Bändern mit höherem Nd-Anteil von anderen Autoren gefundenen Minoritätsphasen - wie z.B.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ (T_2 im SAGAWA-Phasendiagramm) - in den hier untersuchten Bändern nicht nachzuweisen waren. Dieses Ergebnis widerspricht nicht dem Phasendiagramm von SAGAWA et al., wo diese Phase erst jenseits der Linie e_{6p5} auftritt.

7. MAGNETISCHE HYSTERESEN

7.1. $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$

Um den Einfluß der Kristallisation auf die magnetischen Eigenschaften der Fe-B-Tb-Bänder zu untersuchen, sind, wie bereits in Kap. 5.1.3. erwähnt wurde, von jedem hergestellten Fe-B-Tb-Band Abschnitte bei zwölf verschiedenen Temperaturen je 1 h lang getempert worden. Von diesen Proben wurden ebenso wie von den unbehandelten Bändern magnetische Hysterese bei Zimmertemperatur aufgenommen (insgesamt 91 Stück), und zwar in dem in Kap. 3.7. beschriebenen Probenvibrationsmagnetometer.

Die Bandstücke waren 5 - 6 mm lang und hatten typischerweise eine Masse von ungefähr 1 mg. Gemessen wurde jeweils die Magnetisierungskomponente in Längsrichtung des Bandes. Eine Drehung der Bänder um bis zu 90° um

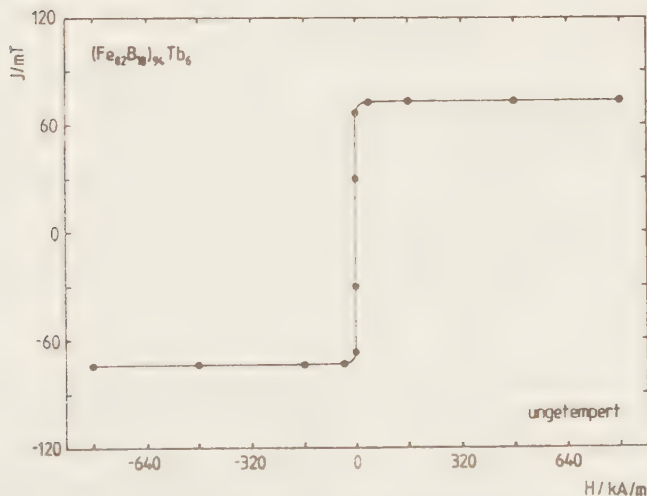


Abb. 44: Magnetische Hysterese
des unbehandelten
 $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$ -Bandes

die z-Achse der Probenhalterung (s. Abb.17, Kap.3.7.) änderte die magnetischen Hysteresen nicht. Die Bänder sind also in der so definierten Ebene magnetisch isotrop.

Alle Proben sind, wie für amorphe Magnete, in denen sich die Anisotropie bekanntlich herausmittelt, zu erwarten, im ungetemperten Zustand weichmagnetisch, was Abb.44 am Beispiel $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$ zeigt. Die Breite der Hysterese konnte mit dem verwendeten Magnetometer nicht aufgelöst werden, lag also unter $0,1 \text{ kA/m}$.

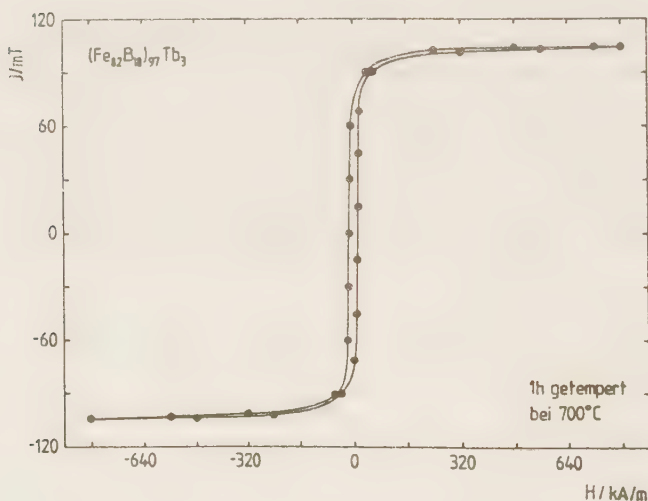


Abb.45: Magnetische Hysterese von getempertem $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{97}\text{Tb}_3$

Die Hysteresen aller Bänder änderten sich praktisch nicht bis zu einer Tempertemperatur von $500 - 600^\circ\text{C}$ (abhängig von der Tb-Konzentration). Dann wurden die Hysteresen breiter. Abb.45 zeigt eine Hysterese, die typisch für das Magnetisierungsverhalten aller Bänder mit bis zu 3at% Tb bei hohen Temperaturen ist.

In Abb.46 und 47a sind die Koerzitivfeldstärken aller Bänder mit bis zu 3at% Tb als Funktion der Tempertempe-

ratur aufgetragen. H_c bleibt mit steigender Tempertemperatur zunächst sehr klein, um dann bei Werten um 500°C (konzentrationsabhängig) steil anzusteigen - bis zu einem Plateau von etwa 8 kA/m .

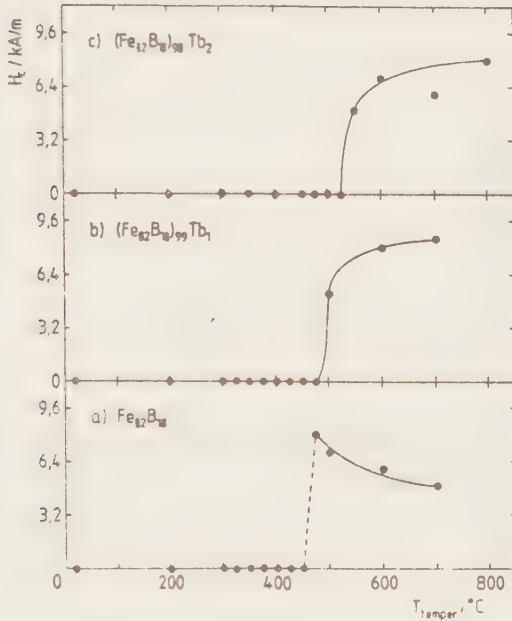


Abb.46: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärken von der Tempertemperatur in $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ -Bändern mit $x = 0, 1$ und 2

Einen etwas anderen Verlauf der Koerzitivfeldstärke zeigt das $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_4$ -Band (Abb.47b). Dort durchläuft H_c ein Maximum zwischen 650 und 700°C , um danach wieder stark abzufallen. Interessant ist, daß zu dem Maximum ein Hysteresetyp gehört, der in den Tb-ärmeren Bändern nicht auftritt (Abb.48). Er zeichnet sich durch eine

extrem kleine Remanenz aus und wurde nur bei Tempertemperaturen von 650 und 700 °C gemessen. Die Hysteresen links und rechts des Maximums sind von der Art, wie sie in Abb.45 dargestellt ist.

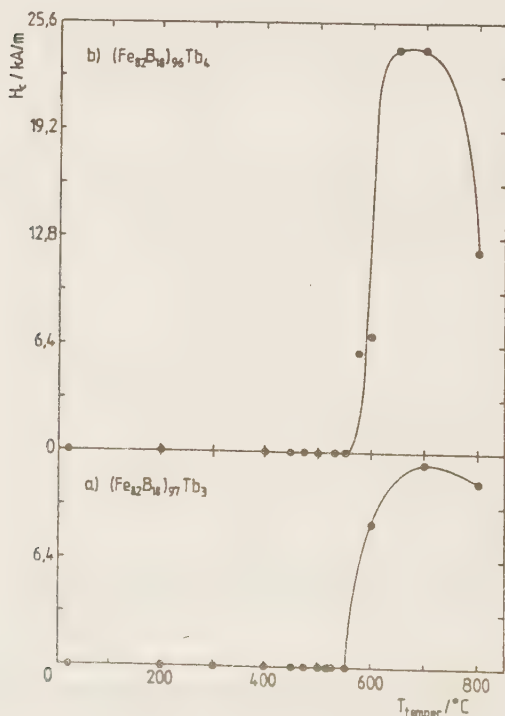


Abb.47: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärken von der Tempertemperatur in $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{97}\text{Tb}_3$ und $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{96}\text{Tb}_4$

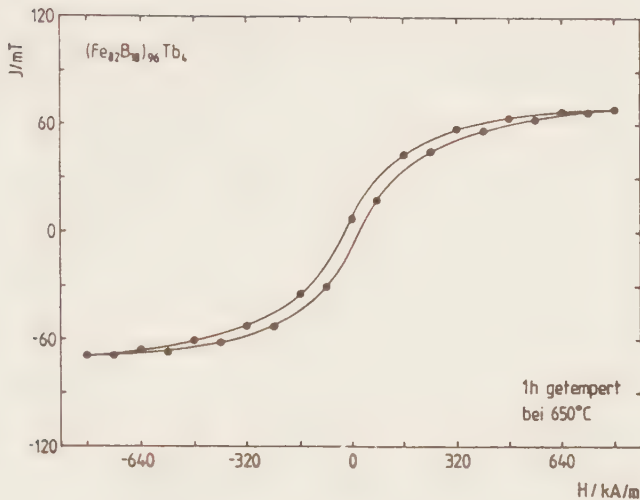


Abb.48: Magnetische Hysterese in $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{96}\text{Tb}_4$ mit maximalem H_c

Das Maximum im Verlauf der Koerzitivfeldstärke als Funktion der Tempertemperatur ist für $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ und $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$ noch schärfer ausgeprägt (Abb.49a und b). In diesen beiden Proben beobachtet man eine, wenn auch leichte, Scherung der Hysteresen bei den höchsten Tempertemperaturen, wie sie beispielhaft in Abb.50 wiedergegeben ist. Die zum maximalen H_c gehörenden Hysteresen in diesen Proben sind hingegen wie alle anderen oberhalb der kritischen Temperatur von der Art, wie sie in Abb.51 zu sehen ist. Diese Abbildung zeigt die breiteste im ganzen System $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{100-x}\text{Tb}_x$ gemessene Hystereseschleife.

Aus Abb.52 geht hervor, daß die maximale Koerzitivfeldstärke in den Fe-B-Tb-Bändern im wesentlichen mit dem Tb-Gehalt ansteigt, von 8 auf 30 kA/m . Die optimal getemperten Proben sind also leicht hartmagnetisch.

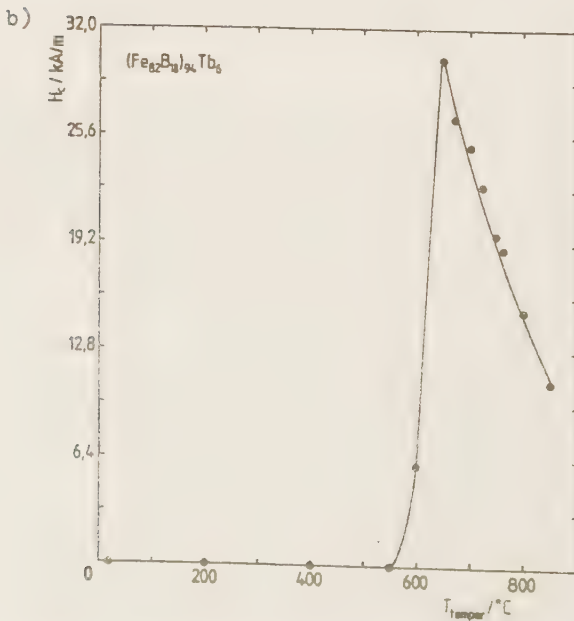
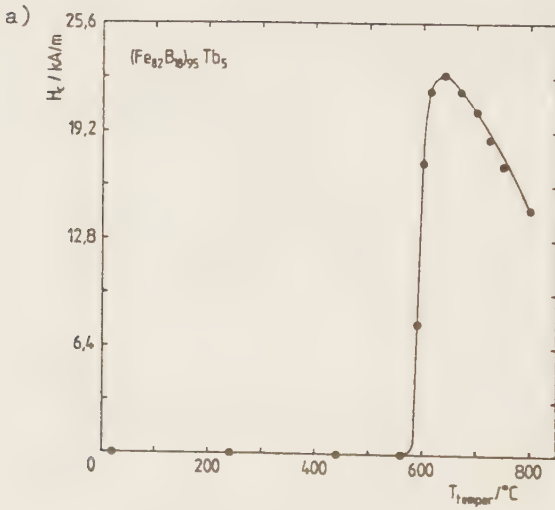


Abb.49: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärken von der Tempertemperatur in
 a) $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ und b) $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$

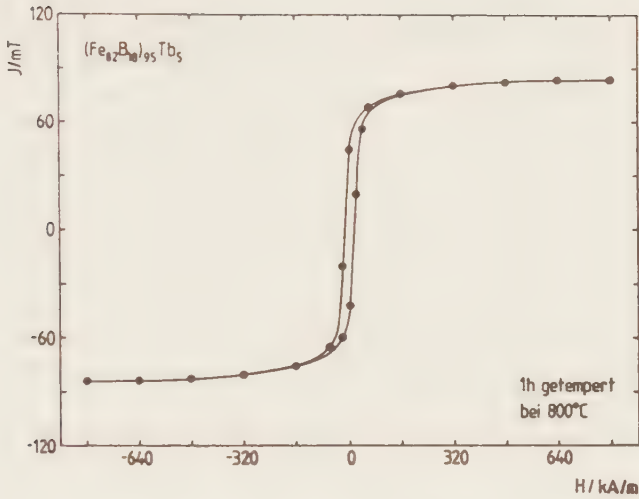


Abb.50: Hysterese des bei der höchsten Temperatur getemperten $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{95}\text{Tb}_5$ -Bandabschnittes

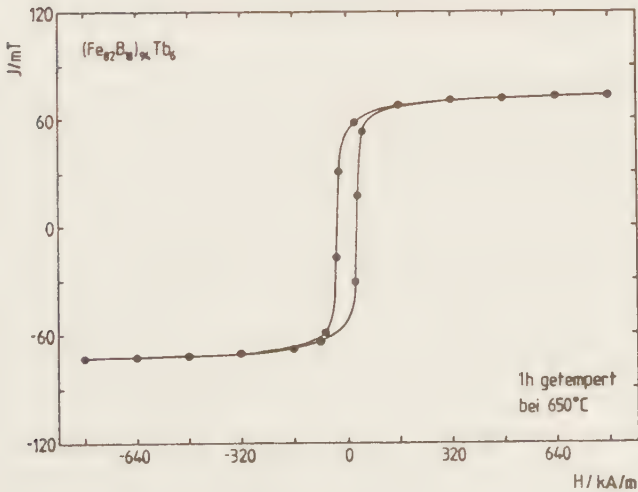


Abb.51: Hysterese mit maximalem H_c in $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$

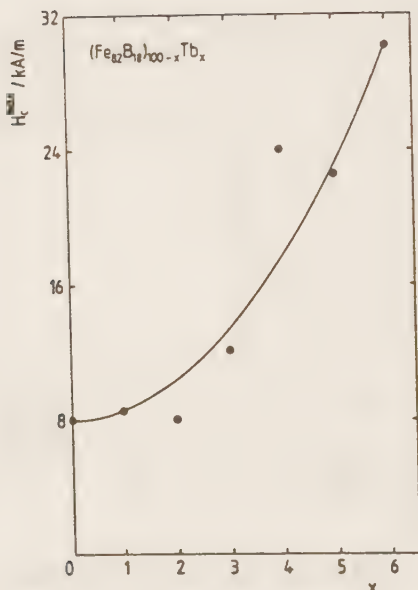


Abb.52: Konzentrationsabhängigkeit der maximalen Koerzitivfeldstärke in Fe-B-Tb-Bändern

Die Temperaturen, bei denen der steile Anstieg von H_C als Funktion der Temperaturempertemperatur in den Abb.46, 47 und 49 zu beobachten ist, liegen bei allen Bändern mit bis zu 3at% Tb-Gehalt 150K über der Temperatur, bei der man das erste Auftreten von kristallinen Röntgenreflexen beobachtet, also deutlich oberhalb der jeweiligen Kristallisationstemperatur. Bei den Tb-reicheren Proben dagegen findet der Anstieg nur rund 50K oberhalb des jeweiligen T_x statt. Eine Voraussetzung für dieses Anwachsen von H_C ist offensichtlich die Kristallisation der Bänder. Zusätzlich muß aber noch eine Optimierung der Korngrößen notwendig sein, denn sonst würde der Anstieg direkt mit dem Kristallisationsprozeß einsetzen.

Daß in den Bändern mit mehr als 3at% Tb H_C nach dem Durchlaufen des Maximums mit weiter steigender Temper-

temperatur wieder abnimmt, hängt bekanntlich damit zusammen, daß Eindomänenteilchen für die jeweils größte Koerzitivfeldstärke verantwortlich sind. Wächst dann die Teilchengröße mit steigender Temperatur über dieses Eindomänenoptimum hinaus, wird H_C wieder kleiner.

Die Tatsache, daß der steile Anstieg von H_C bei den Bändern mit weniger als 4 at% Tb erst etwa 150 K oberhalb der jeweiligen Kristallisationstemperatur stattfindet und nicht schon 50 K oberhalb von T_x wie bei den Proben mit höherem Tb-Gehalt, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten in den auskristallisierten Tb-reicheren Bändern größer sind (mehr Tb pro Volumeneinheit) und somit die für das Anwachsen von H_C notwendigen Korngrößen nach Beginn der Kristallisation schneller erreicht werden.

In den magnetischen Eigenschaften der Fe-B-Tb-Bänder spiegelt sich eindeutig ihr Kristallisationsverhalten wider. Dort hatten wir eine Zweiteilung in Tb-arme und Tb-reiche Proben mit $(Fe_{82}B_{18})_{97}Tb_3$ in der Mitte (vgl. Tabelle 7, Kap.5.1.3.). Hier finden wir diese Aufteilung in der Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärken von der Tempertemperatur wieder: H_C -Plateaus in den Bändern mit bis zu 2 at% Tb, H_C -Maxima ab 4 at% Tb (sehr schwach ausgeprägtes Maximum für 3 at% Tb); Anstieg von H_C etwa 150 K oberhalb von T_x in den Tb-armen Proben, nur 50 K über der Kristallisationstemperatur in den Tb-reichen Bändern.

Zum Abschluß dieses Unterkapitels sei noch hingewiesen auf die qualitative Ähnlichkeit der Abhängigkeit von H_C von der Tempertemperatur in $(Fe_{82}B_{18})_{95}Tb_5$ (Abb.49a) und der von KOON et al. (3) an $(Fe_{82}B_{18})_{90}Tb_5La_5$ entdeckten (s. Abb.4, Kap.2.2.). KOON hatte im wesentlichen Eindomänenteilchen (Tb_6Fe_{23}) für das hohe beobachtete H_C verantwortlich gemacht (5), während dem La eine Art Katalysatorfunktion bei der Bildung von Tb_6Fe_{23} zugeschrieben wurde. Da auf der einen Seite das maximale H_C bei KOON et al. um den Faktor 30 größer ist als in $(Fe_{82}B_{18})_{95}Tb_5$

und sich auf der anderen Seite die $\text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$ -Phase in meinem Fe-B-Tb-Band auch ohne La-Zusatz bildet, erfüllt das La in dem KOONschen Band offensichtlich eine Doppelfunktion. Einmal dient es als Oxydationsschutz für das Tb, was bei den Fe-B-Tb-Bändern in dieser Arbeit durch die besonders sorgfältige Probenpräparation kompensiert wird. Das wesentlich höhere H_c in dem Fe-B-Tb-La-Band von KOON et al. legt aber auch die Vermutung nahe, daß das La teilweise in die für den Hartmagnetismus verantwortliche Struktur eingebaut wird.

7.2. $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$

Wie die Kapitel 5.2. und 6. gezeigt haben, hängt das Kristallisationsverhalten in den Nd-Fe-B-Bändern stark von der Art und Dauer der Wärmebehandlung der Proben ab. In diesem Kapitel soll nun diskutiert werden, wie sich die beschriebenen unterschiedlichen Aufheizverfahren und die dabei auftretenden kristallinen Phasen auf die magnetischen Eigenschaften der Bänder auswirken. Zu diesem Zweck wurden von sämtlichen Bandabschnitten, die im Widerstandsmeßofen, in der DTA oder in der Hochtemperaturkamera aufgeheizt worden waren, nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur magnetische Hysteresen mit dem Probenvibrationsmagnetometer (s. Kap.3.7.) aufgenommen. Darüber hinaus wurden Abschnitte aller Bänder in der Hochtemperaturkamera solange erwärmt, bis jeweils ein für die betreffende Konzentration nachgewiesenes Phasengebiet im Nichtgleichgewichtsphasendiagramm (Abb.43, Kap.6.) erreicht war. Bei diesen Temperaturen wurden die Proben dann solange getempert, bis auf dem angeschlossenen Bildschirm des OEDs die zugehörigen Röntgenreflexe im gewünschten Intensitätsverhältnis erschienen. Von den wieder abgekühlten Proben wurden Hysteresen bei Zimmertemperatur gemessen.

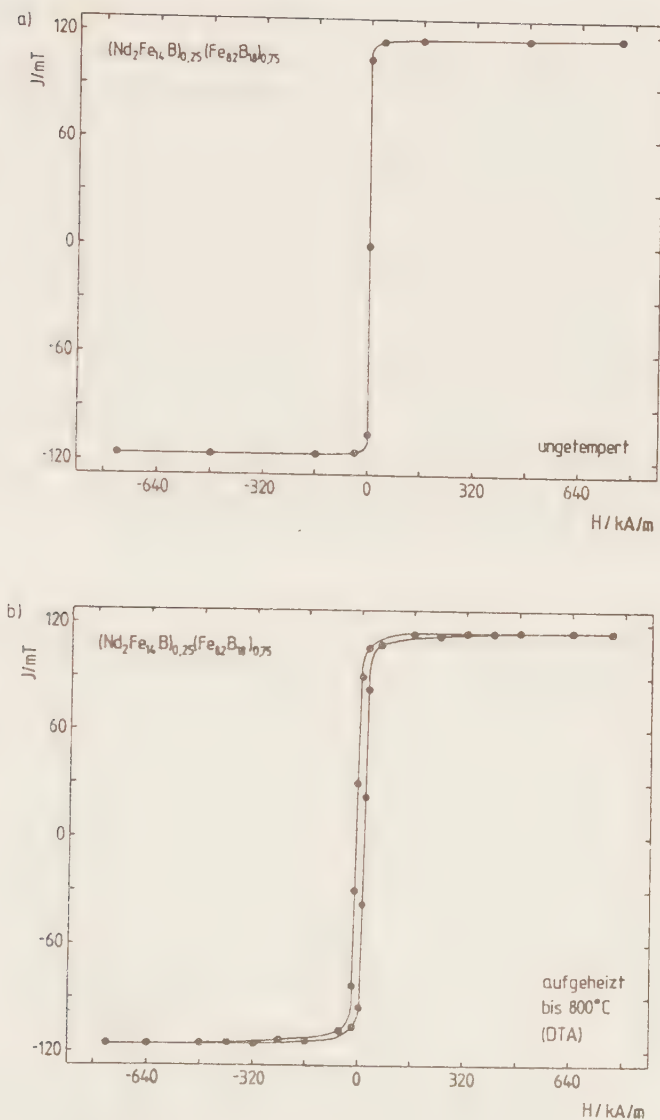


Abb.53: Magnetische Hysteresen von
 $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$
 a) ungetempert
 b) nach Aufheizen in der DTA
 bis 800 °C

Aus den mehr als 25 magnetischen Hysteresen, inklusive der der ungetemperten Bänder, konnte ein umfassender Überblick über die magnetischen Raumtemperatur-Eigenschaften der $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ -Bänder gewonnen werden.

Die Abmessungen der im Magnetometer untersuchten Nd-Fe-B-Proben entsprachen denen der Fe-B-Tb-Bänder (s. Kap.7.1.). Ebenso wie diese sind sie magnetisch invariant gegen eine Drehung um die z-Achse der Probenhalterung (vgl. Abb.17 in Kap.3.7.), also in dieser Ebene isotrop.

Die Hysterese des ungetemperten, amorphen $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,25}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,75}$ -Bandes ist erwartungsgemäß typisch für einen Weichmagneten (Abb.53a). Die Koerzitivfeldstärke konnte mit der verwendeten Meßapparatur nicht aufgelöst werden. Die Hysterese änderte sich weder nach dem Aufheizen auf 500°C in der Hochtemperaturkamera noch nach dem Erwärmen bis 593°C im Widerstandsmeßofen.

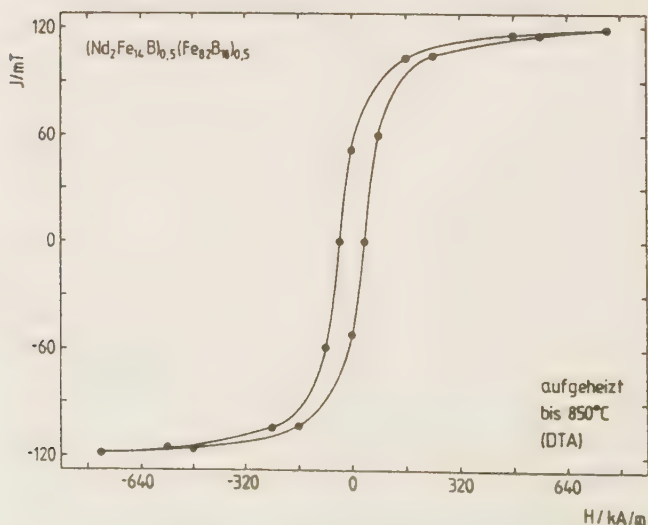


Abb.54: Magnetische Hysterese von
 $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,5}$
 - nach Aufheizen in der DTA
 bis 850°C

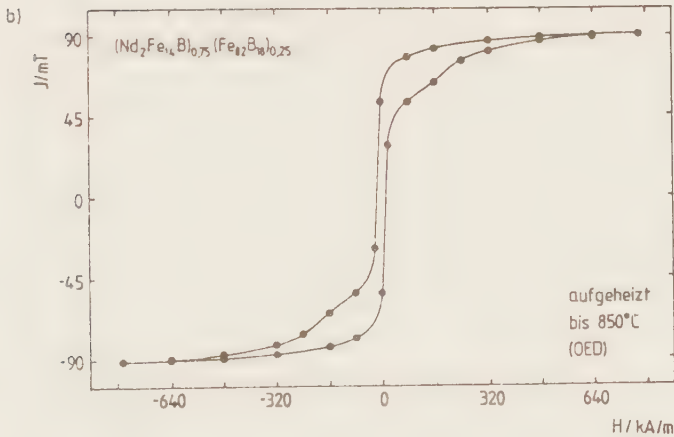
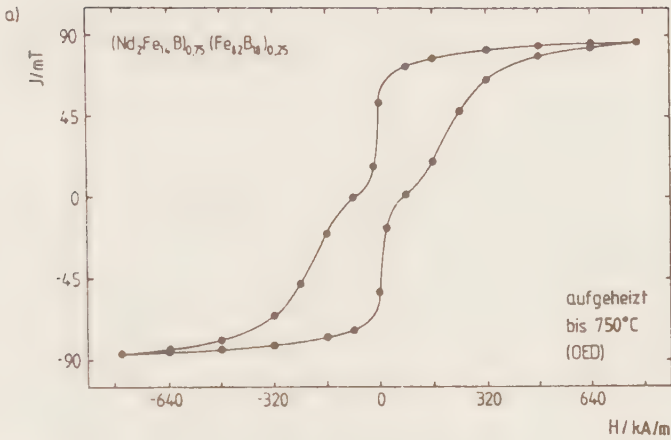


Abb.55: Hysterese von
 $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0.25}$
 - nach Aufheizen in der
 Hochtemperaturkamera bis
 a) 750°C und b) 850°C

Erst Aufheizen bis 800°C in der DTA bzw. bis 900°C in der Kamera führte zu einer leichten Verbreiterung der Hysterese (Abb.53b). Sie beginnt weit oberhalb der Kristallisationstemperatur und geht einher mit der Bildung der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase, wie ein Blick ins Nichtgleichgewichtsphasendiagramm (Abb.43, Kap.6.) zeigt.

Ein ähnliches Magnetisierungsverhalten zeigt das $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,5}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,5}$ -Band: weichmagnetisch im ungetemperten Zustand, nur leichte Verbreiterung der Hysterese beim Aufheizen im Widerstandsmeßofen bis 606°C bzw. bis zu verschiedenen Temperaturen in der Hochtemperaturkamera. Eine deutlich breitere Hysterese lieferte nur die Probe, die in der DTA bis zu 850°C erwärmt worden war (Abb.54). Das H_c von $39,8\text{ kA/m}$ ist dabei etwas größer als das von $(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{94}\text{Tb}_6$ ($30,0\text{ kA/m}$ - s. Kap. 7.1.) - bei vergleichbarem Seltenen-Erd-Anteil.

Erst beim Aufheizen der $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$ -Probe zeigte sich ein klarer Übergang vom Weich- zum Hartmagnetismus. Die in der Hochtemperaturkamera erwärmten Proben besitzen Hysteresen, die typisch sind für Stoffe, die einen weich- und einen hartmagnetischen Anteil enthalten (Abb.55).

Wie in Kap.5.2. gezeigt wurde, ließ sich dieses Band weder im Widerstandsmeßofen noch in der DTA in den kristallinen Zustand überführen. Dieses im Vergleich zur Wärmebehandlung in der Hochtemperaturkamera unterschiedliche Verhalten findet seinen Niederschlag in den zugehörigen Hystereseschleifen. Während das im Widerstandsmeßofen aufgeheizte Band im wesentlichen weichmagnetisch ist (Abb.56), ist das in der DTA bis 850°C erwärmte Band eindeutig hartmagnetisch mit einer Hysterese, die im Gegensatz zu denen der in der Hochtemperaturkamera wärmebehandelten Proben fast keine Struktur zeigt (Abb. 57a). Aufheizen eines Bandabschnitts in der DTA bis 1000°C änderte zwar nicht den Hysteresetyp, verringerte aber das H_c von $186,2$ auf $79,6\text{ kA/m}$ (Abb.57b).

Noch interessanter ist das Magnetisierungsverhalten des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Bandes. Die ungetemperte Probe ist, obwohl

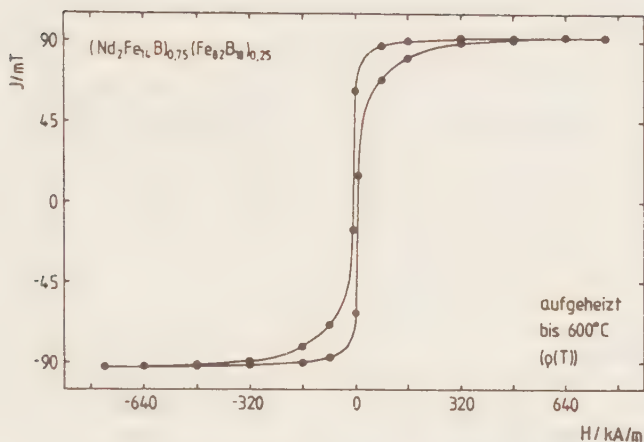


Abb.56: Hysterese von
 $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0,75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0,25}$
 - nach Erwärmen im Widerstandsmeßofen
 bis 600 °C

röntgenamorph, hartmagnetisch (Abb.58). Das maximal zur Verfügung stehende Magnetfeld (960 kA/m) reichte nicht einmal aus, um das Band vollständig zu sättigen.

Erwärmen der Probe führte in allen drei benutzten Apparaturen zu einer Verschlechterung der hartmagnetischen Eigenschaften. Während das Aufheizen in der DTA bis 850 °C - die Probe zeigte noch immer keine kristallinen Peaks (s. Kap.5.2.3.) - nur die Breite der Hysterese verringerte (Abb.59), weist die Hystereseschleife der nach der Wärmebehandlung im Widerstandsmeßofen ebenfalls noch röntgenamorphen Probe eine deutliche Struktur auf, die auf das Vorhandensein mehrerer magnetischer Phasen hindeutet (Abb.60). Eine ähnliche Hysterese gehört zu dem in der Hochtemperaturkamera bis 800 °C aufgeheizten Band (Abb.51a). Erwärmen bis 900 °C, also nur um 100 K mehr, in der gleichen Apparatur führt zu einer drastischen Abnahme von H_c (Abb.61b). Ähnliche Hysteresen fand BEKKER (165) an getemperten $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_5\text{Si}_3$ -Bändern.

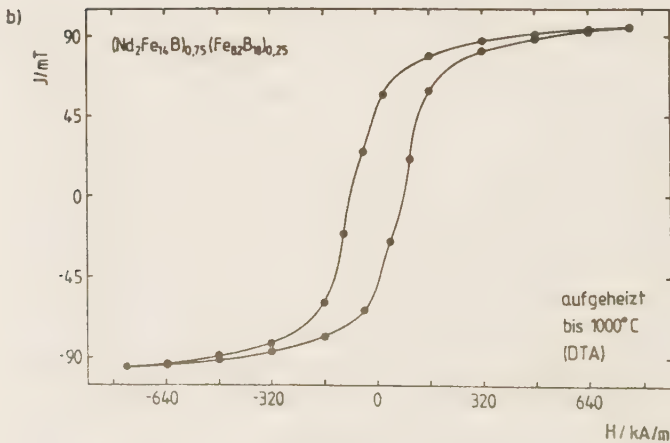
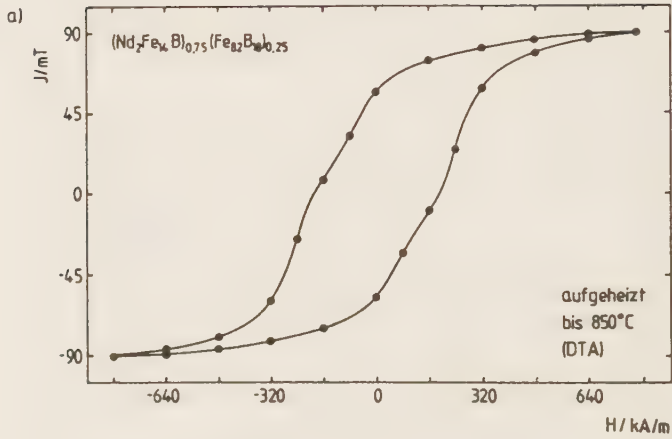


Abb.57: Hysterese von
 $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.75}(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{0.25}$
 - nach Aufheizen in der DTA bis zu
 verschiedenen Temperaturen

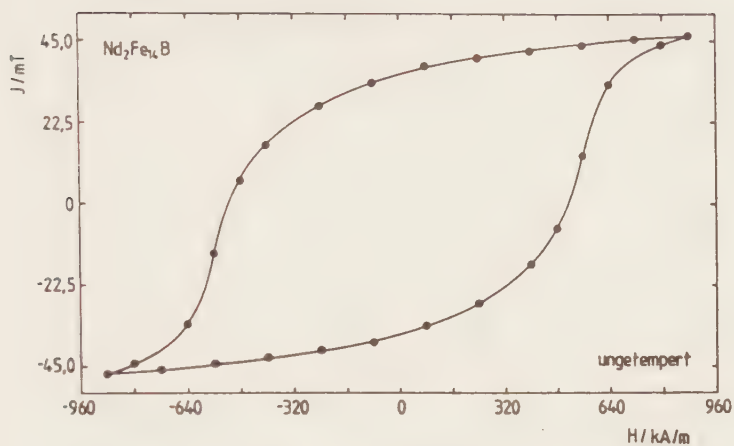


Abb.58: Hysterese des ungetemperten
 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Bandes (minor loop)

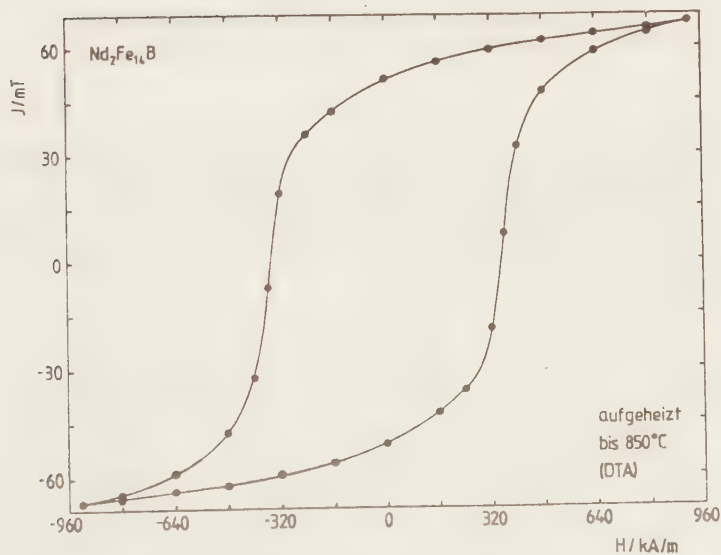


Abb.59: Hysterese von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 - nach Aufheizen in der DTA
 bis 850 °C

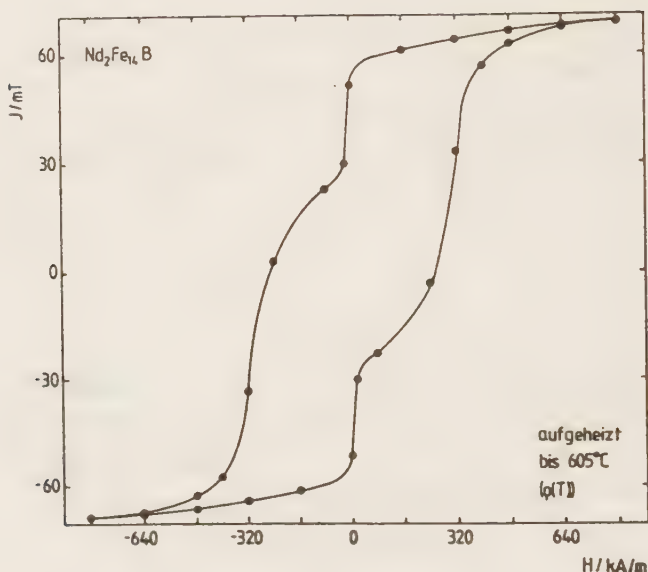


Abb.60: Hysterese von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 - nach Aufheizen im Widerstandsofen
 bis 605°C

In Abb.62 sind die Koerzitivfeldstärken aller in der Hochtemperaturkamera aufgeheizten Bänder im System $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ zusammengefaßt. H_c steigt leicht mit der Temperatur für $x=0,25$ und hat jeweils ein Maximum für $x=0,5$ und $0,75$.

Wie bei den Tb-Fe-B-Bändern (s. Kap.7.1.) ist auch hier die richtige Kristallisation notwendige Bedingung für einen Anstieg der Koerzitivfeldstärke. Ebenso ist in den Nd-Fe-B-Bändern das Durchlaufen eines Maximums der Koerzitivfeldstärke als Funktion der Temperatur ein Argument für die Hypothese, daß die Teilchengröße für das H_c^{max} verantwortlich ist. Kleinere Kristallite (tiefe T) und größere Teilchen (hohe T) führen zu einer Abnahme der Koerzitivfeldstärke links und rechts des Maximums.

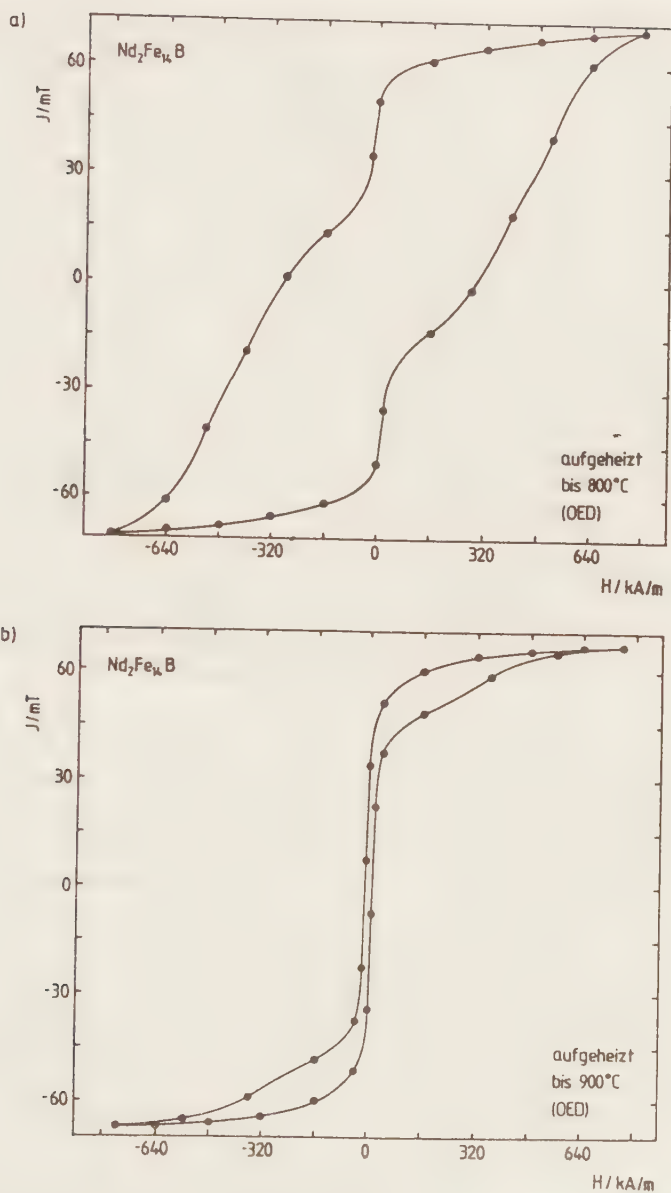


Abb.61: Hysteresen von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 - nach Erwärmen in der Hochtemperaturkamera
 bis a) 800°C und b) 900°C

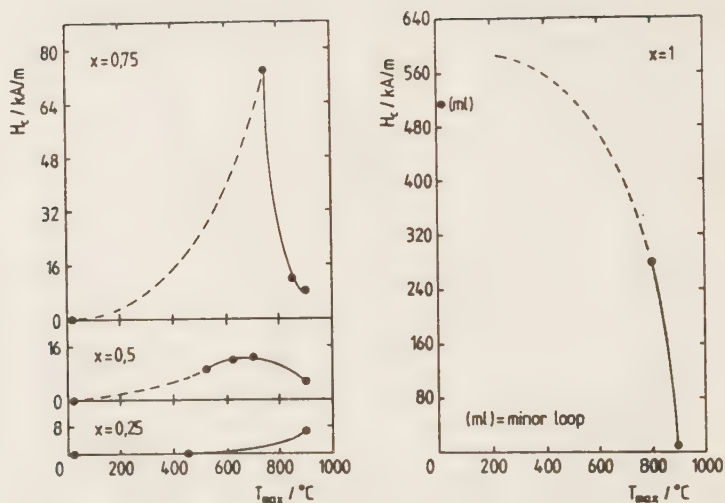


Abb.62: Koerzitivfeldstärke in verschiedenen $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ -Bändern als Funktion der maximalen Aufheiztemperatur in der Hochtemperaturkamera

Ein wichtiger Beweis für diese Annahme ist der Einfluß der Wärmebehandlung auf die Koerzitivfeldstärke des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Bandes (Abb.62). Dort hat die ungetemperte röntgenamorphe Probe das höchste H_c . Die während der Kristallisation auftretende Ausbildung der hartmagnetischen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase geht einher mit einer drastischen Abnahme von H_c . Das röntgenamorphe Band besteht vermutlich aus Mikrokristalliten optimaler Größe, die zu klein sind, um zu Röntgenreflexen zu führen. Jegliche Vergrößerung der Teilchen bedeutet ein Abrücken von diesem Optimum und somit eine Verschlechterung der hartmagnetischen Eigenschaften.

Wahrscheinlich hat die Abnahme des Hartmagnetismus in dem bis zu 900 °C erwärmten Band allerdings noch eine andere Ursache. Wie in Kap.2.2. erwähnt wurde, wichen die Hersteller von Nd-Fe-B-Bändern von der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -

Stöchiometrie ab und erhielten so Proben, die neben der hartmagnetischen Hauptphase noch Minoritätsphasen an deren Korngrenzen enthielten. Diese Minoritätsphasen spielen vermutlich eine wesentliche Rolle für den Hartmagnetismus in diesen Materialien. Sie dienen als Pinning-Zentren für die Domänenwände in der hartmagnetischen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und wirken somit einem Ummagnetisieren durch Verschiebung der Domänenwände entgegen, was zu einer großen Koerzitivfeldstärke führt.

Offensichtlich ist eine solche, röntgenographisch nicht nachweisbare, Mehrphasenstruktur in dem röntgenamorphen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Band die Ursache für seine hartmagnetischen Eigenschaften. Die Minoritätsphasen verschwinden während der Kristallisation. Bei 900°C konnten keine Phasen außer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ beobachtet werden (s. Abb.42,43, Kap.6.). Das Fehlen jeglicher Minoritätsphasen aber wirkt sich offensichtlich negativ auf den Hartmagnetismus des Bandes aus. Der Magnetisierungsprozeß in Nd-Fe-B-Bändern ähnelt also offenbar dem in gesinterten Magneten.

In Abb.63 sind die Koerzitivfeldstärken der untersuchten Nd-Fe-B-Bänder als Funktion der Konzentration aufgetragen, und zwar sowohl die der ungetemperten als auch die der in den verschiedenen Apparaturen aufgeheizten Proben. In allen Fällen steigt H_c mit der Nd-Konzentration, wie zu erwarten war.

Zu erwähnen bleibt noch, daß die in der Literatur beschriebenen amorphen Nd-Fe-B-Bänder im ungetemperten Zustand weichmagnetisch waren (7-9,60,156), im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit diskutierten Band mit der Zusammensetzung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Die Proben der anderen Autoren hatten allerdings alle eine etwas andere Zusammensetzung (mehr Nd). Außerdem können die röntgenamorphen Proben schon eine sehr feine kristalline Mikrostruktur besitzen, deren Korngrößen nicht in allen Bändern gleich sein müssen, da die Herstellungsbedingungen der verschiedenen Arbeitsgruppen voneinander abweichen können. Auch das

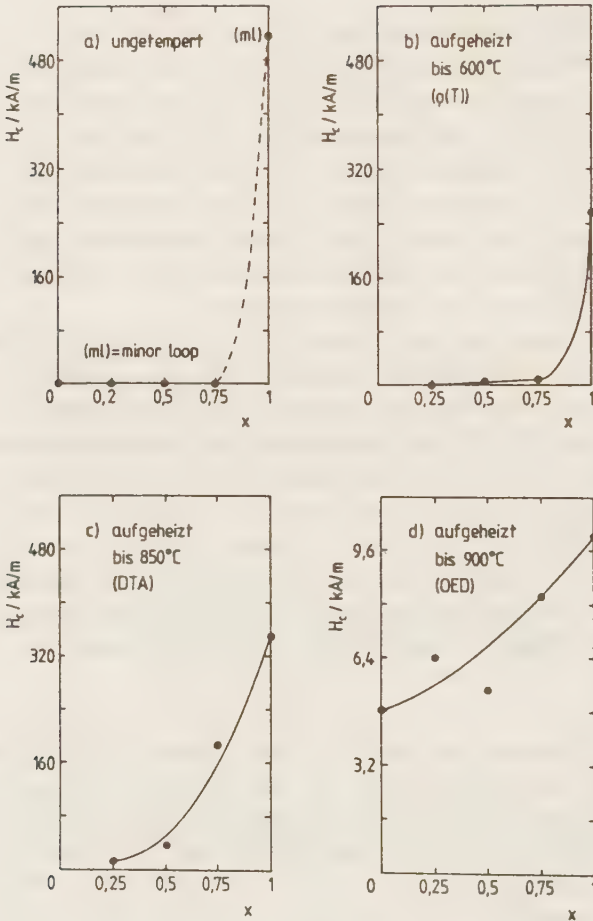


Abb.63: Konzentrationsabhängigkeit der Koerzitivfeldstärken von $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ -Bändern

- a) ungetempert
- b) nach Aufheizen im Widerstandsmeßofen bis 600 °C
- c) nach Erwärmen in der DTA bis 850 °C
- d) nach Aufheizen in der Hochtemperaturkamera bis 900 °C

würde zu unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften in der ungetemperten Phase führen.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Tb-Fe-B-Bänder von dem Terbium-Gehalt abhängen, der während der Probenherstellung und -behandlung nicht durch Oxydation verlorenggeht.

So gelang es erstmals, Tb-Fe-B-Bänder mit einigen Prozent Tb röntgenamorph herzustellen, ohne La hinzulegen zu müssen.

Die Proben besitzen die höchsten Kristallisationstemperaturen T_x - verglichen mit denen ähnlicher Materialien.

Die T_x steigen mit der Tb-Menge, die zur Bildung anderer kristalliner Phasen als Tb-Oxyd zur Verfügung steht. In den Fe-B-Tb-La-Bändern von KOON et al. diente das La als Oxydationsschutz für das Tb, während in den Fe-B-Tb-Bändern dieser Arbeit die Oxydbildung durch besonders sorgfältige Probenpräparation unterdrückt wurde.

Die im Kristallisationsverhalten beobachteten Unterschiede zwischen den Tb-armen und den relativ Tb-reichen Bändern finden sich in der Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärken der Proben wieder.

Die Entstehung magnetischer Phasen in hinreichend grossen Körnern ist Voraussetzung für den Anstieg der Koerzitivfeldstärken oberhalb der jeweiligen Kristallisationstemperaturen. Höhere Diffusionsgeschwindigkeiten sorgen offenbar dafür, daß dieses Anwachsen von H_c in den Tb-reichen Bändern nach der Kristallisation schneller einsetzt.

Die maximale Koerzitivfeldstärke im System $(Fe_{82}B_{18})_{100-x}Tb_x$ steigt mit der Tb-Konzentration. Ihr wesentlich kleinerer Wert, verglichen mit dem H_c^{max} in den Fe-B-Tb-La-Bändern, deutet auf einen teilweisen Einbau des La in die für den Hartmagnetismus in den KOONschen Bändern verantwortliche Struktur hin.

Für die Nd-Fe-B-Bänder wurde gezeigt, daß ihr Kristallisationsverhalten stark von der Art und Dauer ihrer Wärmebehandlung abhängt.

Die Kristallisationstemperaturen steigen wie in den Tb-Fe-B-Bändern mit dem Seltenen-Erd-Gehalt.

Es wurde ein Nichtgleichgewichtsphasendiagramm des Systems $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x(\text{Fe}_{82}\text{B}_{18})_{1-x}$ erstellt, das die vollständige Temperaturabhängigkeit der beim Auskristallisieren der Bänder entstehenden Phasen wiedergibt. Ein Vergleich mit dem Gleichgewichtsphasendiagramm von SAGAWA et al., das die Erstarrung von Sintermagneten richtig beschreibt, zeigt, daß die Endprodukte der Kristallisation der Bänder mit den durch Abkühlen aus der Schmelze entstehenden Phasen im wesentlichen übereinstimmen.

Wie in den Tb-Fe-B-Bändern ist die „richtige“ Kristallisation der schmelzgesponnenen Nd-Fe-B-Proben Voraussetzung für den Anstieg der Koerzitivfeldstärke.

Besonders deutlich wird der Zusammenhang zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Nd-Fe-B-Bänder an der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe, zu der im ungetemperten, röntgenamorphen Zustand das höchste H_c im gesamten untersuchten System gehört (größer als 500 kA/m). Das röntgenamorphe Band besitzt offenbar eine mehrphasige Mikrostruktur optimaler Korngröße, in der - ähnlich wie in den Sintermagneten - Domänenwand-Pinning eine wesentliche Rolle für die hartmagnetischen Eigenschaften spielt. Auskristallisieren der Probe, wobei sich ausschließlich die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase bildet, führt zu einer drastischen Abnahme der Koerzitivfeldstärke, weil die für den Pinning-Mechanismus notwendigen Minoritätsphasen nicht mehr vorhanden sind.

Für das Entstehen großer Koerzitivfeldstärken in den Nd-Fe-B-Bändern ist also offenbar sowohl eine optimale Korngröße als auch die Existenz von Minoritätsphasen von entscheidender Bedeutung.

9. LITERATUR

- (1) M.SAGAWA, S.FUJIMURA, M.TOGAWA, H.YAMAMOTO, Y.MATSUURA, J.Appl.Phys.55(6), 3/1984, 2083-2087
- (2) J.J.CROAT, J.F.HERBST, R.W.LEE, F.E.PINKERTON, J.Appl.Phys.55(6), 3/1984, 2078-2082
- (3) N.C.KOON, B.N.DAS, Appl.Phys.Lett.39(10), 11/1981, 840-842
- (4) B.N.DAS, N.C.KOON, Metallurgical Transactions A, Vol.14A, 5/1983, 953-961
- (5) N.C.KOON, B.N.DAS, J.Appl.Phys.55(6), 3/1984, 2063-2066
- (6) G.C.HADJIPANAYIS, R.C.HAZELTON, K.R.LAWLESS, J.Appl.Phys.55(6), 3/1984, 2073-2077
- (7) D.J.SELLMYER, A.AHMED, G.MUENCH, G.HADJIPANAYIS, J.Appl.Phys.55(6), 3/1984, 2088-2090
- (8) G.C.HADJIPANAYIS, C.P.WONG, Y.F.TAO, Proc. RQ5, Würzburg 9/1984, 1307-1310
- (9) G.C.HADJIPANAYIS, Y.F.TAO, K.R.LAWLESS, Proc. 8th int. workshop on rare earth magnets, Dayton, Ohio, USA, 5/1985, 657-668
- (10) C.KITTEL, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg, München/Wien, 1969
- (11) P.FALCONNET, Nd-Fe permanent magnets - their present and future applications, workshop proc., Brussels 10/1984, 15-23, ed. by I.V.MITCHELL
- (12) H.WINKLER, in(11), 25-28
- (13) P.W.EVANS, in (11), 29-32
- (14) C.MIKOLAJCZAK, in (11), 33-39
- (15) D.KENNEDY, in (11), 41-48
- (16) A.J.WALKDEN, in (11), 221-227
- (17) A.E.CLARK, Appl.Phys.Lett., Vol.23, No.11, 12/1973, 642-644
- (18) J.J.CROAT, Appl.Phys.Lett.37(12), 12/1980, 1096-1098
- (19) J.J.CROAT, J.Appl.Phys.52(3), 3/1981, 2509-2511
- (20) J.J.CROAT, Appl.Phys.Lett.39(4), 8/1981, 357-358

- (21) J.J.CROAT, J.F.HERBST, J.Appl.Phys.53(3), 3/1982, 2404-2406
- (22) J.J.CROAT, J.Appl.Phys.53(4), 4/1982, 3161-3169
- (23) J.J.CROAT, IEEE Transact. Magn., vol. MAG-18, no.6, 11/1982, 1442-1447
- (24) N.C.KOON, C.M.WILLIAMS, B.N.DAS, J.Appl.Phys.52(3), 3/1981, 2535
- (25) N.C.KOON, B.N.DAS, J.A.GEOHEGAN, D.W.FORESTER, J.Appl.Phys.53(3), 3/1982, 2333-2334
- (26) J.A.GEOHEGAN, N.C.KOON, B.N.DAS, J.Appl.Phys.53(11), 11/1982, 7816-7818
- (27) N.C.KOON, B.N.DAS, J.A.GEOHEGAN, IEEE Trans. Magn., vol. MAG-18, no.6, 11/1982, 1448-1450
- (28) C.VITTORIA, N.C.KOON, P.LUBITZ, J.A.GEOHEGAN, J. Appl.Phys.55(6), 3/1984, 1741-1742
- (29) N.C.KOON, Bull. APS, 29(3), 3/1984, (March meeting, Detroit)
- (30) H.WARLIMONT, Proc. RQ5, Würzburg 9/1984 (Preprint)
- (31) A.L.ROBINSON, Science, vol.223, 3/1984, 920-922
- (32) H.R.KIRCHMAYR, IEEE Trans. Magn., vol. MAG-20, no.5, 9/1984, 1645-1650
- (33) J.J.CROAT, J.F.HERBST, R.W.LEE, F.E.PINKERTON, Appl.Phys.Lett.44(1), 1/1984, 148-149
- (34) J.J.CROAT, in (29)
- (35) J.F.HERBST, in (29)
- (36) J.F.HERBST, J.J.CROAT, W.B.YELON, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4086-4090
- (37) J.F.HERBST, J.J.CROAT, F.E.PINKERTON, W.B.YELON, Phys.Rev.B 29(7), 4/1984, 4176-4178
- (38) D.GIVORD, H.S.LI, J.M.MOREAU, Sol.St.Comm.50(6), 1984, 497-499
- (39) D.GIVORD, H.S.LI, in (11), 131-142
- (40) N.F.CHABAN, YU.B.KUZMA, N.S.BILONIZHKO, O.O.KACHMAR, N.V.PETRIV, Dopv.Akad.Nauk Ukr. RSR, Ser.A, No.10, 873 (1979) - zitiert nach (37)
- (41) P.H.GASKELL, Nature 289, 474 (1981) - zitiert nach (37)

- (42) M.SAGAWA, S.FUJIMURA, H.YAMAMOTO, Y.MATSUURA, K. HIRAGA, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-20, no.5, 9/1984, 1584-1589
- (43) W.BARAN, in (11), 189-201
- (44) K.RUSCHMEYER, in (11), 203-208
- (45) A.CARTOCETI, in (11), 209-213
- (46) M.G.B.VENTURINI, in (11), 215-220
- (47) D.HADFIELD, in (11), 229-234
- (48) R.Pauthenet, in (11), 235-237
- (49) M.A.RAHMAN, G.R.SLEMON, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-21, no.5, 9/1985, 1712-1716
- (50) B.C.SEMONES, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-21, no.5, 9/1985, 1948-1951
- (51) H.ZIJLSTRA, in (11), 5-11
- (52) P.G.BOSWELL, in (11), 57-62
- (53) W.ERVEN, in (11), 111-122
- (54) G.J.GRAND, in (11), 123-124
- (55) R.C.HAZELTON, G.C.HADJIPANAYIS, K.R.LAWLESS, D.J. SELLMYER, J.M.M.M.40, 1984, 278-286
- (56) R.W.LEE, E.G.BREWER, N.A.SCHAFFEL, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-21, no.5, 9/1985, 1958-1963
- (57) Y.L.CHEN, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-21, no.5, 9/1985, 1967-1969
- (58) R.K.MISHRA, J.M.M.M.54-57, 1986, 450-456
- (59) G.C.HADJIPANAYIS, R.C.DICKENSON, K.R.LAWLESS, J.M.M.M. 54-57, 1986, 557-558
- (60) G.HILSCHER, R.GRÖSSINGER, S.HEISZ, H.SASSIK, G.WIE-SINGER, J.M.M.M.54-57, 1986, 577-578
- (61) F.E.PINKERTON, J.M.M.M.54-57, 1986, 579-582
- (62) G.C.HADJIPANAYIS, R.C.HAZELTON, K.R.LAWLESS, Appl. Phys.Lett.43(8), 10/1983, 797-799
- (63) J.ORMEROD, in (11), 69-92
- (64) G.C.HADJIPANAYIS, K.R.LAWLESS, R.C.DICKERSON, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4097-4099
- (65) Y.-C.YANG, W.-W.HO, H.-Y.CHEN, J.WANG, J.LAN, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4118-4120
- (66) J.D.LIVINGSTON, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4137-4139

- (67) D.LI, K.J.STRNAT, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4143-4145
- (68) M.SAGAWA, S.FUJIMURA, H.YAMAMOTO, Y.MATSUURA, S.HIROSAWA, K.HIRAGA, in (9), 587-612 und auf der Konferenz präsentierter Anhang
- (69) H.H.STADELMAIER, N.A.EL-MASRY, in (9), 613-633
- (70) J.FIDLER, L.YANG, in (9), 647-656
- (71) J.FIDLER, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-21, no.5, 9/1985, 1955-1957
- (72) M.TOKUNAGA, N.MEGURO, M.ENDOH, S.TANIGAWA, H.HARADA, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-21, no.5, 9/1985, 1964-1966
- (73) D.GIVORD, H.S.LI, J.M.MOREAU, P.TENAUD, J.M.M.M. 54-57, 1986, 445-449
- (74) R.RAMESH, K.M.KRISHNAN, E.GOO, G.THOMAS, M.OKADA, M.HOMMA, J.M.M.M.54-57, 1986, 563-566
- (75) K.-D.DURST, H.KRONMÜLLER, J.M.M.M.59, 1986, 86-94
- (76) R.GRÖSSINGER, G.HILSCHER, H.KIRCHMAYR, H.SASSIK, R.STRNAT, G.WIESINGER, Proc. REACIM 1984 (Preprint)
- (77) A.J.W.OGILVY, G.P.GREGAN, H.A.DAVIES, in (11), 93-97
- (78) J.M.D.COEY, J.M.CADOGAN, D.H.RYAN, in (11), 143-153
- (79) A.BEZINGE, H.F.BRAUN, J.MULLER, K.YVON, Sol.St.Comm. 55(2), 1985, 131-135
- (80) D.GIVORD, J.M.MOREAU, P.TENAUD, Sol.St.Comm.55(4), 1985, 303-306
- (81) S.SINNEMA, R.J.RADWANSKI, J.J.M.FRANSE, D.B.de MOOIJ, K.H.J.BUSCHOW, J.M.M.M.44, 1984, 333-341
- (82) SHEN B., ZHAO J., ZHAN W., Chin.Phys.Lett.2(7), 1985, 301-304
- (83) W.B.YELON, J.F.HERBST, J.Appl.Phys.59(1), 1/1986, 93-96
- (84) M.GASGNIER, C.COLLIEX, T.MANOUBI, J.Appl.Phys.59(3), 2/1986, 989-992
- (85) J.J.BECKER, IEEE Trans.Magn., vol.MAG-18, no.6, 11/1982, 1451-1453
- (86) S.HIROSAWA, Y.MATSUURA, H.YAMAMOTO, S.FUJIMURA, M.SAGAWA, H.YAMAUCHI, J.Appl.Phys.59(3), 2/1986, 873-879

- (87) T.SUZUKI, K.HIRAGA, J.M.M.M.54-57, 1986, 527-529
- (88) S.CHIKAZUMI, J.M.M.M.54-57, 1986, 1551-1555
- (89) T.SUZUKI, K.HIRAGA, M.SAGAWA, Jap.J.Appl.Phys.23(6), 6/1984, L421-L423
- (90) U.HEINECKE, A.HANDSTEIN, J.SCHNEIDER, J.M.M.M.53, 1985, 236-242
- (91) D.LI, H.F.MILDRUM, K.J.STRNAT, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4140-4142
- (92) E.POTENZIANI II, H.A.LEUPOLD, J.P.CLARKE, A.TAUBER, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4152-4154
- (93) J.M.D.COEY, in (11), XI-XX
- (94) D.FRUCHART, P.WOLFERS, P.VULLIET, A.YAOUANG, R.FRUCHART, P.L'HERITIER, in (11), 173-178
- (95) J.J.BECKER, R.A.OVERFELT, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-20, no.5, 9/1984, 1596-1598
- (96) K.S.V.L.NARASIMHAN, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4081-4085
- (97) M.SAGAWA, S.FUJIMURA, H.YAMAMOTO, Y.MATSUURA, S.HIROSAWA, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4094-4096
- (98) M.OKADA, S.SUGIMOTO, C.ISHIZAKA, T.TANAKA, M.HOMMA, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4146-4148
- (99) S.ARAI, T.SHIBATA, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-21, no.5, 9/1985, 1952-1954
- (100) K.H.J.BUSCHOW, D.B.de MOOIJ, S.SINNEMA, R.J.RADWANSKI, J.J.M.FRANSE, J.M.M.M.51, 1985, 211-217
- (101) ZHOU S., LI L., ZHANG L., HU Q., J.M.M.M.54-57, 1986, 521-522
- (102) N.C.KOON, B.N.DAS, C.M.WILLIAMS, J.M.M.M.54-57, 1986, 523-524
- (103) Z.-Q.GU, W.Y.CHING, J.M.M.M.54-57, 1986, 525-526
- (104) H.C.KU, J.C.CHEN, L.S.YEN, J.M.M.M.54-57, 1986, 533-534
- (105) B.-M.MA, K.S.V.L.NARASIMHAN, J.M.M.M.54-57, 1986, 559-562
- (106) C.D.FUERST, J.F.HERBST, E.A.ALSON, J.M.M.M.54-57, 1986, 567-569
- (107) J.F.HERBST, W.B.YELON, J.M.M.M.54-57, 1986, 570-572

- (108) H.HIROYOSHI, N.SAITO, G.KIDO, Y.NAKAGAWA, S.HIRO-SAWA, M.SAGAWA, J.M.M.M.54-57, 1986, 583-584
- (109) C.LIN, Z.-X.LIU, J.M.M.M.54-57, 1986, 887-888
- (110) Y.MATSUURA, S.HIROSAWA, H.YAMAMOTO, S.FUJIMURA, M.SAGAWA, Appl.Phys.Lett.46(3), 2/1985, 308-310
- (111) A.SZYTUŁA, J.DRAJEWICZ, Sol.St.Comm.57(10), 1986, 809-811
- (112) J.M.CADOGEN, J.M.D.COHEY, Appl.Phys.Lett.48(6), 2/1986, 442-444
- (113) E.BURZO, J.LUPŞA, A.T.PEDZIWIATR, J.Phys.F: Met. Phys.16, 1986, L83-L87
- (114) M.H.GHANDEHARI, Appl.Phys.Lett.48(8), 2/1986, 548-550
- (115) J.M.D.COHEY, A.YAOUANG, D.FRUCHART, Sol.St.Comm.58(7), 1986, 413-416
- (116) E.BURZO, N.PLUGARU, V.POP, L.STANCIU, W.E.WALLACE, Sol.St.Comm.58(11), 1986, 803-805
- (117) A.T.PEDZIWIATR, W.E.WALLACE, E.BURZO, J.M.M.M.59, 1986, L179-L181
- (118) M.JURCZYK, W.E.WALLACE, J.M.M.M.59, 1986, L182-L184
- (119) Y.F.TAO, G.C.HADJIPANAYIS, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4103-4105
- (120) H.YAMAMOTO, Y.MATSUURA, S.FUJIMURA, M.SAGAWA, Appl. Phys.Lett.45(10), 11/1984, 1141-1143
- (121) ZHAO J., SHEN B., ZHAN W., Chin.Phys.Lett.2(4), 1985, 169-172
- (122) Y.-C.YANG, H.-Y.CHEN, Z.-X.LIU, B.LIAO, F.XING, W.-W.HO, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4115-4117
- (123) B.SZPUNAR, J.A.SZPUNAR, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4130-4132
- (124) H.YAMAUCHI, M.YAMADA, Y.YAMAGUCHI, H.YAMAMOTO, S.HIROSAWA, M.SAGAWA, J.M.M.M.54-57, 1986, 575-576
- (125) R.GRÖSSINGER, P.OBITSCH, X.K.SUN, R.EIBLER, H.R.KIRCHMAYR, F.ROTHWARF, H.SASSIK, Mat-Lett. 1984 (Preprint)

- (126) X.K.SUN, R.GRÖSSINGER, R.EIBLER, H.R.KIRCHMAYR,
Proc. REACIM (1984) (Preprint)
- (127) K.H.J.BUSCHOW, in (11), 155-159
- (128) N.C.KOON, B.N.DAS, M.RUBINSTEIN, J.TYSON, J.Appl.
Phys.57(1), 4/1985, 4091-4093
- (129) S.HIROSAWA, M.SAGAWA, Sol.St.Comm.54(4), 1985,
335-337
- (130) G.ASTI, F.BOLZONI, F.LECCABUE, L.PARETTI, R.PANIZ-
ZIERI, in (11), 161-165
- (131) R.EIBLER, R.GRÖSSINGER, G.HILSCHER, H.R.KIRCHMAYR,
O.MAYERHOFER, H.SASSIK, X.K.SUN, G.WIESINGER,
in (11), 167-171
- (132) D.GIVORD, H.S.LI, F.TASSET, J.Appl.Phys.57(1),
4/1985, 4100-4102
- (133) E.B.BOLTICH, E.OSWALD, M.Q.HUANG, S.HIROSAWA,
W.E.WALLACE, E.BURZO, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985,
4106-4108
- (134) C.ABACHE, H.OESTERREICHER, J.Appl.Phys.57(1),
4/1985, 4112-4114
- (135) W.-W.HO, H.-Y.CHEN, Y.-C.YANG, J.WANG, B.LIAO,
C.LIN, F.XING, Z.-X.LIU, J.LAN, in (9), 635-646
- (136) H.YAMAUCHI, H.HIROYOSHI, Y.YAMAGUCHI, H.YAMAMOTO,
M.SAGAWA, Y.MATSUURA, H.YAMAMOTO, J.M.M.M.49, 1985,
210-214
- (137) R.GRÖSSINGER, R.KREWENKA, K.S.V.L.NARASIMHAN, M.
SAGAWA, J.M.M.M.51, 1985, 160-164
- (138) S.G.SANKAR, K.S.V.L.NARASIMHAN, J.M.M.M.54-57,
1986, 530-532
- (139) O.YAMADA, H.TOKUHARA, F.ONO, M.SAGAWA, Y.MATSUURA,
J.M.M.M.54-57, 1986, 585-586
- (140) H.MIJAJIMA, Y.OTANI, S.CHIKAZUMI, S.HIROSAWA,
M.SAGAWA, J.M.M.M.54-57, 1986, 587-588
- (141) N.C.KOON, M.ABE, E.CALLEN, B.N.DAS, S.H.LIOU,
A.MARTINEZ, R.SEGNAN, J.M.M.M.54-57, 1986, 593-594
- (142) Y.-C.YANG, W.J.JAMES, H.-Y.CHEN, H.SUN, J.M.M.M.
54-57, 1986, 895-897
- (143) H.OESTERREICHER, F.SPADA, C.ABACHE, Mat.Res.Bull.19,
1984, 1069-1076

- (144) D.GIVORD, H.S.LI, R.PERRIER DE LA BATHIE, Sol.St. Comm.51(11), 1984, 857-860
- (145) J.M.CADOGEN, J.M.D.COEY, Phys.Rev.B 30(12), 12/1984, 7326-7327
- (146) K.TOKUHARA, Y.OHTSU, F.ONO, O.YAMADA, M.SAGAWA, Y.MATSUURA, Sol.St.Comm.56(4), 1985, 333-336
- (147) M.YAMADA, Y.YAMAGUCHI, H.KATO, H.YAMAMOTO, Y.NAKAGAWA, S.HIROSAWA, M.SAGAWA, Sol.St.Comm.56(8), 1985, 663-667
- (148) R.GRÖSSINGER, X.K.SUN, R.EIBLER, K.H.J.BUSCHOW, H.R.KIRCHMAYR, J.M.M.M.58, 1986, 55-60
- (149) Y.SHIMADA, M.YAGI, H.KOJIMA, Proc. RQ4, Sendai, 1981, 807-810
- (150) L.KABACOFF, S.DALLEK, C.MODZELEWSKI, W.KRULL, J.Appl.Phys.53(3), 3/1982, 2255-2257
- (151) É.KISDI-KOSZÓ, É.ZSOLDOS, L.POTOCKÝ, J.DANIEL-SZABÓ, Proc. RQ5, Würzburg, 9/1984 (Preprint)
- (152) L.POTOCKÝ, L.NOVÁK, A.LOVAS, É.KISDI-KOSZÓ, J.TAKÁCS, J.M.M.M.26, 1982, 112-114
- (153) O.DUSA, L.POTOCKÝ, L.NOVÁK, É.ZSOLDOS, É.KISDI-KOSZÓ, A.LOVAS, K.ZÁMBÓ-BALLA, J.M.M.M.41, 1984, 119-121
- (154) Y.MATSUURA, S.HIROSAWA, H.YAMAMOTO, S.FUJIMURA, M.SAGAWA, K.OSAMURA, Jap.J.Appl.Phys.24(8), 8/1985, L635-L637
- (155) D.G.NIARCHOS, B.D.DUNLAP, G.C.HADJIPANAYIS, D.R. JONES, J.Appl.Phys.57(1), 4/1985, 4136
- (156) S.H.ALY, G.N.NICOLAIDES, Y.F.TAO, G.C.HADJIPANAYIS, J.Phys.F: Met.Phys.16, 1986, L21-L26
- (157) B.SÖDER, Diplomarbeit, Bochum 1984
- (158) R.ZIEMANN, Diplomarbeit, Bochum 1986
- (159) C.WEISSMANTEL, C.HAMANN, Grundlagen der Festkörperphysik, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1979
- (160) BRAUN, Position Sensitive Detector Systems
- (161) N.BROLL, M.HENNE, W.KREUTZ, Siemens, Analysentechnische Mitteilung Nr.27

- (162) K. PĘKAŁA, M. PĘKAŁA, J. LATUSZKIEWICZ, J. J. BARA,
B. F. BOGACZ, P. JĄSKIEWICZ, R. TRYKOZKO, IEEE Trans.
Magn., vol. MAG-20, no. 5, 9/1984, 1338-1340
- (163) N. S. KAZAMA, H. FUJIMORI, Proc. RQ4, Sendai, 1981,
799-802
- (164) A. WRZECIONO, M. JURCZYK, L. KOCZOROWSKA, J. SAMOLCZYK,
Proc. RQ5, Würzburg, 9/1984, 1311-1313
- (165) J. J. BECKER, J. Appl. Phys. 55(6), 3/1984, 2067-2072

LEBENS LAUF

Name: Bernd Friedrich Wortmann

Geburtsdatum und -ort: 4.5.1951 in Herne

Eltern: Bernhard Wortmann und Ehefrau Emma geb. Meyer

1957-1961: Besuch der ev. Volksschule Auf'm Kolm in Herne

1961-1969: Pestalozzi- und Otto-Hahn-Gymnasium in Herne

Herbst 1967: Highgate School, London, England

1969: Abitur am Otto-Hahn-Gymnasium in Herne

WS 1969/70: Beginn des Studiums der Physik an der Ruhr-
Universität Bochum

1972: Vordiplom

1979: Diplom bei Prof.Dr.S.Methfessel

Thema der Diplomarbeit: Magnetisches Verhalten einiger
polykristalliner intermetallischer
RZn₂-Verbindungen
(R = Eu, Dy, Er und Tm)

5/1979 - 8/1980: Zivildienst an der Westfälischen Schule
für Körperbehinderte in Bochum-Langendreer

10/1980 - 6/1986: Wiss. Hilfskraft, später Wiss. Mitarbeiter
an der Ruhr-Universität Bochum, Institut
für Experimentalphysik IV
- u.a. Betreuung von zwei Diplomarbeiten

2/1987: Beendigung der vorliegenden Dissertation

Herne, im Februar 1987



